

**OBTENCIÓN, ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN  
POLÍMERO BIOABSORBIBLE A PARTIR DE ÁCIDO L – LÁCTICO PARA  
APLICACIONES BIOMÉDICAS**



**AURORA DEL PILAR GONZALEZ BALAGUERA  
DIANA CAROLINA PARADA QUINAYÁ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2007**

**OBTENCIÓN, ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN  
POLÍMERO BIOABSORBIBLE A PARTIR DE ÁCIDO L – LÁCTICO PARA  
APLICACIONES BIOMÉDICAS**

**AURORA DEL PILAR GONZALEZ BALAGUERA  
DIANA CAROLINA PARADA QUINAYÁ**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico

Director

**DIONÍSIO LAVERDE CATAÑO**

Ingeniero Metalúrgico PhD.

Codirector

**HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN**

Ingeniero Metalúrgico M.sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2007**

A Dios por permitirme llegar hasta aquí y cumplir con una de mis metas, por brindarme la sabiduría, fortaleza y paciencia que necesité cada día.

A mi padre quien a pesar de no estar conmigo, desde el cielo me apoyó y guió cada uno de mis pasos.

A la mejor mujer de este mundo a quien admiro profundamente por ser mi guía y mi mejor ejemplo, la persona a quien debo lo que tengo y lo que soy, a ti madre quien a pesar de los tropiezos siempre estuviste ahí para ayudarme.

A mi hija Silvia Catalina por ser mi inspiración y mi fuerza para seguir adelante, culminar este trabajo y esta carrera.

A la persona que cada día me brinda amor y comprensión, quien con su apoyo mantuvo mi sonrisa y mi ánimo en alto en todos los momentos difíciles.

A Diana Carolina, mi compañera por su colaboración y paciencia durante todo este tiempo

A Dora Isabel y Sandra Astrid por todo su amor, cariño, comprensión, apoyo y compañía durante estos años, por ser las amigas más especiales y hacer parte importante de este triunfo.

A mi querido profesor Jaime Camargo por todo su apoyo durante este tiempo.

A todas las personas que de una u otra forma estuvieron presentes en el transcurso de esta etapa en todas las circunstancias dentro y fuera de la universidad.

Pilar

A Marco Tulio Parada y Nhurt Quinayá, mis padres,

Por ser mi motivación y brindarme  
en todo momento su cariño,  
comprensión, apoyo y confianza.  
Todos sus esfuerzos, junto con los míos,  
están justificados aquí.

Diana

## **AGRADECIMIENTOS**

Las autoras de este trabajo expresamos nuestros sinceros agradecimientos a:

Al director del trabajo de grado PhD. Dionisio Laverde Cataño.

Al codirector del trabajo de grado Ingeniero Hugo Armando Estupiñán.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, en especial a los profesores Custodio Vásquez y Darío Yesid Peña.

Al profesor Jorge Enrique Pulido, director del Grupo de Investigaciones en Polímeros UIS, por sus valiosos aportes.

Al ingeniero Manuel Fernando Valero, coordinador del Grupo de Investigación en Polímeros UIS.

Al profesor Arturo Plata director laboratorio de óptica escuela de Física. (UIS Guatiguará).

Al profesor Jaime Camargo, director laboratorio de suelos (UIS).

A Guillermo Acero, Wilson Carreño Soler y Eduardo Carreño Pérez técnicos de laboratorio de la escuela de ingeniería química.

A Ambrosio Carrillo técnico laboratorio de corrosión Ingeniería Metalúrgica.

Y finalmente agradecemos, a Julio Neira, a los ingenieros Maribel Monroy, Andrés Merchán, Manuel Andrade y Diego Balaguera y a todas las personas que fueron de gran ayuda en el desarrollo de este trabajo.

Pilar y Diana.

## CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1 BIOMATERIALES	3
1.2 POLÍMEROS BIODEGRADABLES	3
1.2.1. Ácido Poliláctico (PLA)	4
1.3 SÍNTESIS DE ÁCIDO POLILÁCTICO	5
1.3.1 Polimerización por apertura de anillo	6
1.3.2 Policondensación	7
1.4 DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA DE POLÍMEROS	7
1.5 PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	8
1.5.1 Dureza	8
1.5.2. Temperatura de transición vítrea (Tg)	9
1.5.3. Microscopía óptica	10
1.6. ELECTRODEPOSICIÓN POLÍMERICA	10
1.6.1. Electrodeposición catódica	10
1.6.2. Mecanismos de electrodeposición	11
1.6.3. Capa limite	11
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	12
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	12
2.1.1 Reactivos	12
2.1.2 Equipos	12
2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	12
2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	14
2.3.1 Pruebas Preliminares	14
2.3.1.1. Preparación del polímero	14
2.3.1.2. Electrodeposición del polímero	14
2.3.2 Pruebas Finales	15

2.3.2.1 Preparación del Polímero	15
2.3.2.2. Caracterización de los polímeros obtenidos	16
2.3.2.3. Electrodeposición del Polímero	17
2.3.2.4. Análisis estadístico de los datos	18
2.3.2.4. Caracterización del recubrimiento polimérico obtenido	19
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	20
3.1 PRUEBAS PRELIMINARES	20
3.1.1. Caracterización del Polímero Obtenido	20
3.1.1.1. Análisis por FTIR	20
3.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM–EDS)	21
3.1.1.3. Análisis Térmico	21
3.1.2. Caracterización del Recubrimiento Polimérico	21
3.2 PRUEBAS FINALES	23
3.2.1. Polimerización del ácido láctico	23
3.2.2. Caracterización del ácido poliláctico obtenido	24
3.2.2.1. Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo	24
3.2.2.2. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	24
3.2.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	25
3.2.2.4. Dureza Shore tipo D	26
3.2.2.5. Ataque Químico	27
3.2.3. Electrodeposición Catódica	27
3.2.4. Caracterización del Recubrimiento Polimérico	28
3.2.4.1. Ganancia en peso	28
3.2.4.2. Ataque Químico	29
3.2.4.3. Microscopía óptica	30
CONCLUSIONES	32
RECOMENDACIONES	33
BIBLIOGRAFIA	34
ANEXOS	37

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Ciclo de vida del ácido poliláctico	5
Figura 2. Ácido láctico	5
Figura 3. Rutas de polimerización de ácido láctico	6
Figura 4. Dímero cíclico del ácido láctico	6
Figura 5. Biodegradación de polímeros	7
Figura 6. Biodegradación del ácido poliláctico	8
Figura 7. Gráfica tensión-deformación de diferentes materiales poliméricos	9
Figura 8. Esquema del mecanismo de electrodeposición catódica	11
Figura 9. Diagrama del desarrollo experimental	13
Figura 10. Montaje usado en la síntesis del ácido poli (L-láctico)	15
Figura 11. Montaje utilizado en la electrodeposición del ácido poli (L-láctico) y detalle de la celda empleada	18
Figura 12. Termograma para el ácido láctico realizado por TGA	20
Figura 13. Mapa de EDS y SEM tomado en la superficie del polímero de PLA	21
Figura 14. Probetas de Ti6Al4V recubiertas con el ácido poli (L-láctico) obtenido	22
Figura 15. Ganancia de peso Vs. Tiempo de electrodeposición	22
Figura 16. Producto intermedio de la reacción (lactide)	23
Figura 17. Poli (L-láctico) obtenido con diferentes variables de preparación	23
Figura 18. Espectros FTIR comparativos de los polímeros obtenidos	24
Figura 19. Termogramas DSC de las muestras de polímero obtenidas	25
Figura 20. Termogramas TGA de las muestras de polímero obtenidas	25
Figura 21 Relación Tiempo / Temperatura sobre la ganancia en peso de las probetas de Ti6Al4V recubiertas	28
Figura 22. Recubrimientos sobre probetas de Ti6Al4V	29
Figura 23. Efecto de las variables de electrodeposición en la ganancia de peso	29
Figura 24. Imágenes de la superficie de los recubrimientos obtenidos	30

## LISTA DE TABLAS

	<b>pág</b>
Tabla 1. Condiciones de síntesis de las muestras de ácido poliláctico	16
Tabla 2. Rangos de temperatura de descomposición de los polímeros Obtenidos	26
Tabla 3. Dureza de las muestras de ácido poliláctico	26
Tabla 4. Resultados prueba de ataque químico para muestras de polímero	27
Tabla 5. Resultados prueba de ataque químico para muestras de recubrimiento polimérico	29
Tabla 6. Espesores ópticos de las probetas escogidas	30

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Espectros Infrarrojos realizados	39
ANEXO B. Análisis Termogravimétricos DSC	46
ANEXO C. Análisis Termogravimétricos TGA	51
ANEXO D. Análisis Estadístico de los datos	58
ANEXO E. Análisis de Microscopía Óptica	64
ANEXO F. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS)	69
ANEXO G. Determinación de la densidad del ácido poli(L-láctico) obtenido	71
ANEXO H. Fotografías de las muestras de PLLA después del ataque químico	73
ANEXO I. Clasificación de Polímeros biodegradables	75
ANEXO J. Descripción y funcionamiento del equipo de DSC Q10	78

## RESUMEN

### TÍTULO:

OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ELECTRODEPOSICIÓN DE UN POLÍMERO BIOABSORBIBLE A PARTIR DE ÁCIDO L-LÁCTICO PAR APLICACIONES BIOMÉDICAS.<sup>1</sup>

### AUTORES:

Aurora del Pilar González Balaguera\*\*; Diana Carolina Parada Quinayá\*\*.

### PALABRAS CLAVES:

Ácido Poli (L-láctico), Electrodeposición, Policondensación, Polímeros Bioabsorbibles, Recubrimientos Poliméricos.

### DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO:

El ácido poli (L-láctico) (PLA) es un polímero bioabsorbible basado en ácido láctico que ha demostrado la capacidad de permitir el crecimiento controlado del tejido biológico durante su biodegradación, razón por la cual se ha empleado con éxito en aplicaciones biomédicas, tales como suturas e implantes bioabsorbibles.

En este trabajo, se obtuvo PLA a partir de la policondensación de ácido láctico en presencia de un catalizador de zinc metálico; bajo condiciones de vacío y atmósfera inerte. Durante este proceso se varió la concentración de  $Zn^{++}$  y el tiempo de polimerización para obtener muestras poliméricas con propiedades diferentes entre sí que fueron caracterizadas posteriormente por Espectroscopía de infrarrojo, Análisis Termogravimétrico, Calorimetría Diferencial de Barrido, microscopía electrónica de barrido y Ataque Químico. El recubrimiento polimérico sobre Ti6Al4V, se logró a partir de un método de electrodeposición catódica, empleando una celda electrolítica con capacidad de 200 ml y dos ánodos de grafito cuya área expuesta fue 12.57 cm<sup>2</sup>. El electrolito fue preparado a partir de la disolución del PLA utilizando acetona como solvente, en una proporción de 30:70 v/v. Para este proceso, se definieron como variables: el voltaje, el tiempo, la temperatura, la velocidad de agitación y las condiciones de preparación del polímero. Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados por medio de microscopía óptica y Ataque Químico.

El análisis de resultados reveló que el material obtenido fue PLA y que su preparación con un iniciador de zinc metálico, promovió la migración y formación de grupos catiónicos que lograron neutralizarse y coagularse sobre la superficie de las probetas de Ti6Al4V bajo la acción de cargas catódicas. Las pruebas de análisis térmico mostraron que para el rango de temperatura entre 25°C-50°C, no se presentaron variaciones importantes en la degradación térmica, por lo cual el material podría ser utilizado en el recubrimiento de implantes ortopédicos.

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dionisio Laverde Cataño. PhD. Codirector: Hugo Armando Estupiñan Duran M.sc.

## ABSTRACT

### TITLE:

OBTAIN, CHARACTERIZATION AND ELECTRODEPOSITION OF A BIOABSORBABLE POLYMER TO LEAVE OF ACID L-LACTIC EVEN BIOMEDICAL APPLICATIONS<sup>\*</sup>.

### AUTHORS:

Aurora del Pilar González Balaguera \* \*; Diana Carolina Parada Quinayá \* \*.

### KEY WORDS:

Poly (L-lactic) acid, Electrodeposition, Polycondensation, Bioabsorbables Polymers, Coatings Polymers.

### DESCRIPTION OF THE CONTENT:

The poly L-lactic (PLA) it is a polymer bioabsorbable based on lactic acid that has demonstrated the capacity to allow the controlled growth of the biological tissue during their biodegradation, reason for which has been used with success in biomedical applications, such as sutures and bioabsorbable implants.

In this work, PLA was obtained starting from the polycondensation of acid lactic in presence of a catalyst of metallic zinc; under vacuum conditions and inert atmosphere. During this process it was varied the concentration of  $Zn^{++}$  and the time of polymerization to obtain samples polymerics to each other with different properties that they were characterized later on by infrared Espectroscopy, Thermal Analysis, Differential scanning calorimetry, scanning electronic microscopy and Chemical Attack. The polymeric coating has more than enough Ti6Al4V, it was achieved starting from a method of cathodic electrodeposition, using an electrolytic cell with capacity of 200 ml and two anodes whose exposed area was  $12.57 \text{ cm}^2$ . The electrolyte was prepared starting from the breakup of the PLA using nail polish remover like pay, in a proportion of 30:70 v/v. For this process, they were defined as variables: the voltage, the time, the temperature, the speed of agitation and the conditions of preparation of the polymer. The coatings obtained were characterized by means of optic microscopy and Chemical Attack.

The analysis of results revealed that the obtained material was PLA and that its preparation with an initiator of metallic zinc, promoted the migration and formation of groups cationics that were able to be neutralized and to clot on the surface of the test tubes of Ti6Al4V under the action of cathodic charges. The tests of thermal analysis showed that for the range of temperature among  $25^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$ , important variations were not presented in the thermal degradation, reason why the material could be used in the coating of orthopedic implants.

---

\* Degree Projec.

\*\*Faculty of Phisical-Chemistry Engineerings. Chemical Engineer.

Director: Dionisio Laverde Cataño. PhD. Co/director: Hugo Armando Estupiñan Duran M.sc.

## INTRODUCCION

En las últimas décadas, a habido un gran interés en el campo de los biomateriales destinados a la regeneración ósea y al desarrollo de materiales funcionales e inteligentes, capaces de estimular la respuesta biológica necesaria para reestablecer las funciones que el tejido ha perdido. Entre los biomateriales más empleados para la fabricación de prótesis se encuentran el titanio y sus aleaciones, los cuales se han empleado satisfactoriamente en la implantación de prótesis dentales y de cirugía traumática. Sin embargo, en el complejo organismo humano, es necesario el aporte de materiales con otras propiedades muy diferentes, como son sistemas de gran flexibilidad y resistencia a la fatiga, aplicados a reemplazos de epidermis, tejido conectivo, sistema cardiovascular, sistema ocular, sistema digestivo, etc. Esto ha llevado a la búsqueda de nuevas alternativas en recubrimientos adecuados para estos materiales metálicos, recubrimientos que sean capaces de soportar las cargas iniciales posteriores a la implantación y que se degraden de forma controlada, transfiriendo las cargas de forma progresiva al nuevo hueso para poder ser reemplazado paulatinamente por el nuevo tejido.

Existen dos argumentos que favorecen la utilización de materiales bioabsorbibles para estos recubrimientos; por una parte, son materiales que una vez concluida su función, desaparecen, y por otra parte, al desaparecer, permiten la regeneración de los tejidos donde se han implantado.

Polímeros como los obtenidos a partir del ácido láctico pueden cumplir esta función temporal, abriendo la posibilidad de obtener un sin número de aplicaciones, entre ellas, mejorar la adaptación de los implantes metálicos para recortar el tiempo de oseointegración, evitando una segunda intervención quirúrgica para la extracción del implante, o funcionar como sistemas de liberación controlada de medicamentos.

En este trabajo se obtuvo ácido poli L-láctico a partir de la policondensación del ácido L-láctico en presencia de un catalizador de zinc metálico, para promover la presencia de grupos catiónicos en la electrodeposición. También, se obtuvo por un método de electrodeposición polimérica catódica un recubrimiento del ácido poliláctico obtenido, sobre sustratos de una aleación de Ti6Al4V. Análisis de resultados, revelaron que la preparación de la emulsión con un iniciador de zinc metálico sobre el ácido L-láctico, promueve la migración y formación de grupos catiónicos que logran neutralizarse y coagularse sobre la superficie de los sustratos de Ti6Al4V bajo la acción de una carga catódica. El recubrimiento polimérico obtenido fue caracterizado en función de algunas variables de electrodeposición.

Los avances alcanzados en este proyecto, constituyen los primeros pasos en un estudio importante acerca de los materiales bioabsorbibles implantables y sobre recubrimientos con propiedades mejoradas para estos dispositivos; ya, que el desarrollo de este procedimiento deja una ventana abierta a una investigación más profunda en este campo.

## **1. CONCEPTOS TEÓRICOS**

### **1.1 BIOMATERIALES**

Un biomaterial se define como cualquier sustancia o combinación de sustancias diseñadas para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de sustituir algún tejido, órgano o función del organismo humano. Atendiendo a su origen, los biomateriales pueden ser naturales o sintéticos. Los naturales en general, son materiales complejos y difícilmente caracterizables <sup>(29)</sup>. Los biomateriales sintéticos, según su naturaleza, pueden clasificarse en metales, cerámicas o polímeros y comúnmente se denominan, materiales biomédicos, para diferenciarlos de los biomateriales de origen natural. Estos materiales deben poseer ciertas características que les permitan actuar en el medio fisiológico tales como: Biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y físicas, compatibles con su función específica en el cuerpo humano, resistencia a la fatiga para las aplicaciones de cargas cíclicas, oseointegración, diseño y superficie del implante adecuados, además su producción debe ser reproducible.

Entre los biomateriales metálicos, uno de los más usados es el titanio y sus aleaciones por su alta resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión, alta relación resistencia/peso, baja densidad y biocompatibilidad, por lo cual se considera un material inerte. La aleación Ti6Al4V es la más usada comercialmente debido al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y su buen comportamiento a temperaturas elevadas. Sin embargo, esta aleación no presenta una buena resistencia al desgaste, puede presentar desgaste incluso con el rozamiento con tejidos blandos. <sup>(19,32,45)</sup>

### **1.2. POLÍMEROS BIODEGRADABLES**

Una de las contribuciones más importantes de la ciencia de polímeros a la medicina durante las últimas décadas, ha sido el desarrollo de materiales

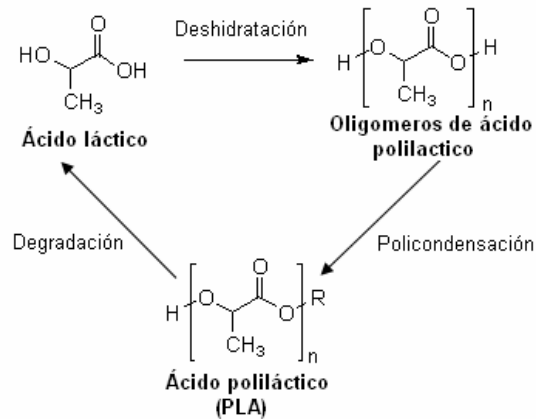
poliméricos biodegradables. Actualmente, existen numerosos polímeros utilizados en el campo biomédico, algunos de ellos son estables y son utilizados para aplicaciones permanentes, como el polimetilmetacrilato (PMMA), o el polietileno (PE). Sin embargo, en los últimos años se han ido introduciendo los polímeros biodegradables para aplicaciones temporales. Kulkarni et al. Introdujeron en los años 60, el concepto de materiales bioabsorbibles <sup>(5)</sup>.

Las aplicaciones más importantes de estos son en áreas de liberación controlada de drogas <sup>(43)</sup>, en forma de implantes y dispositivos para reparación de fracturas y reemplazo óseo, <sup>(26)</sup>, reconstrucción de ligamentos <sup>(44)</sup>, vendaje quirúrgico <sup>(13)</sup>, reparaciones dentales, válvulas artificiales de corazón, lentes de contacto <sup>(9)</sup>, marcapasos cardiacos, injertos vasculares, reemplazo traqueal, suturas absorbibles y regeneración de órganos <sup>(8)</sup>, entre otras.

Estos dispositivos fabricados con polímeros biodegradables, pueden, en potencia, solucionar los problemas asociados a los implantes metálicos como son la necesidad de protección contra las tensiones, posibilidad de corrosión, desgaste y formación de residuos; esto ha llevado a que desplacen a los materiales metálicos y cerámicos que antiguamente cumplían estas funciones y al desarrollo de nuevas aplicaciones cuyos requerimientos antes no eran posibles de satisfacer <sup>(6,23,15)</sup>. La clasificación de estos polímeros se profundiza en el anexo I.

**1.2.1 Ácido Poliláctico (PLA).** Este es un polímero termoplástico y biodegradable basado en ácido láctico que como biomaterial ha demostrado su capacidad de permitir el crecimiento controlado del tejido biológico durante su biodegradación. El PLA puede hidrolizarse fácilmente a ácido láctico, mediante un proceso de degradación hidrolítica (Figura 1) lo cual podría suministrar algunas ventajas en el reciclaje del PLA. <sup>(22, 34)</sup>

Este polímero tiene propiedades mecánicas similares al poliestireno, con la modificación del peso molecular se pueden modificar propiedades que pueden imitar el polipropileno, polietileno y el PVC.



**Figura 1.** Ciclo de vida del ácido poliláctico

El ácido poliláctico es un polímero semicristalino con un punto de fusión de aproximadamente  $174 - 184^\circ\text{C}$ . Si el polímero consiste solo en el isómero L, se conoce como ácido poli (L-láctico), PLLA, que se usa comúnmente en los Implantes ortopédicos y es un polímero semicristalino (grado de cristalinidad del 37%), debido principalmente a su estereoregularidad, tiene alta resistencia a la tensión y baja elongación, y consecuentemente tiene un módulo de Young elevado, lo que hace al polímero muy adecuado para aplicaciones que tienen que soportar una carga, como son las suturas y fijaciones ortopédicas <sup>(21, 27)</sup>.

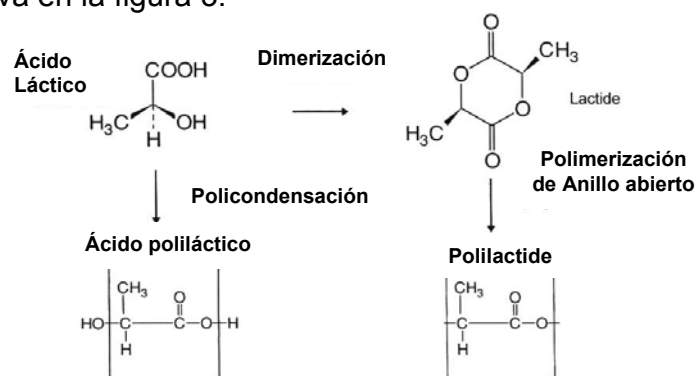
### 1.3 SÍNTESIS DEL ÁCIDO POLILÁCTICO

El ácido láctico (LA) utilizado en la producción del ácido poliláctico (PLA), también conocido por su nomenclatura oficial como ácido 2-hidroxi-propanoico o ácido  $\alpha$ -hidroxi-propanoico, es un ácido carboxílico, con un grupo hidroxilo en el carbono adyacente al grupo carboxilo, lo que lo convierte en un ácido  $\alpha$ -hidroxílico (AHA) cuya fórmula se presenta en la figura 2.



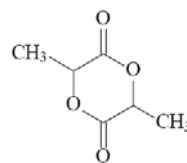
**Figura 2.** Ácido láctico.

El ácido láctico posee dos isómeros ópticos. Uno es el d-ácido láctico (dextrógiro); el otro es el l-ácido láctico (levógiro), el cual tiene gran importancia como biomaterial. En el cuerpo humano, el isómero L existe en el metabolismo de los carbohidratos, y el isómero D se encuentra en la leche ácida. La mezcla racémica (cantidades idénticas de estos isómeros) se llama d,l-ácido láctico. La síntesis del ácido poliláctico fue estudiada por Carothers en 1932 <sup>(4)</sup>. Los polímeros basados en ácido láctico pueden manufacturarse en diferentes rutas de polimerización <sup>(18, 20)</sup>, como se observa en la figura 3.



**Figura 3.** Rutas de polimerización de ácido láctico

**1.3.1 Polimerización por apertura de anillo.** EL PLA de elevado peso molecular se puede obtener mediante la polimerización de apertura de anillo del derivado dímero cíclico del ácido láctico o Lactide (Figura 4).



**Figura 4.** Dímero cíclico del ácido láctico

La formación del dímero cíclico se produce mediante una reacción de condensación en dos pasos. El primero consiste en la policondensación del ácido láctico para dar un poliéster de bajo peso molecular, que se despolimeriza térmicamente a temperaturas relativamente elevadas para dar el derivado dímero cíclico. Este dímero cíclico presenta dos formas polimórficas, dependiendo de la

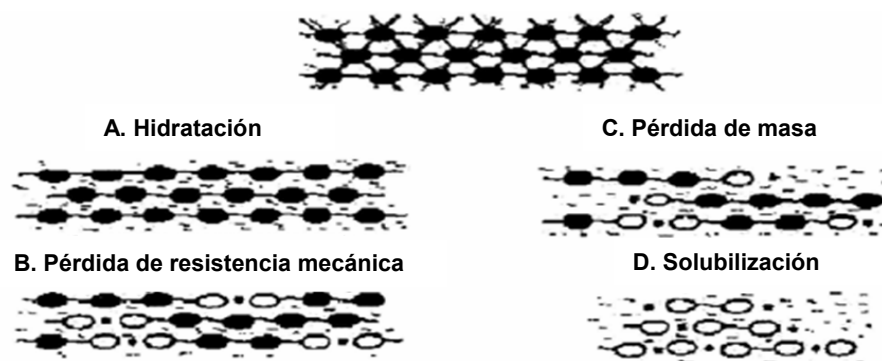
temperatura de cristalización durante su purificación y existe en forma de dos isómeros ópticos D y L. La polimerización por apertura del anillo del dímero, se realiza utilizando catalizadores típicos de la polimerización catiónica, tales como ácidos de Lewis o sales de estaño (cloruro de estaño deshidratado  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , octanoato de estaño). Los polímeros que se obtienen mediante este proceso tienen pesos moleculares entre 20.000 y 140.000. <sup>(33, 37, 38)</sup>

**1.3.2. Policondensación.** Los polímeros de condensación se forman por reacciones sucesivas de condensación de monómeros bifuncionales, es decir que tienen un grupo reactivo en cada extremo. Estas reacciones generalmente van acompañadas de la eliminación de una molécula pequeña como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , etc. Entre los polímeros de condensación más comunes se tienen las poliamidas, los poliésteres y las resinas fenólicas.

El ácido poliláctico se puede sintetizar por policondensación directa del ácido láctico. Sin embargo, en comparación con el método establecido para la polimerización catalítica de apertura del anillo del L-lactide, la policondensación directa del ácido láctico ha recibido mucho menos atención ya que mediante este procedimiento, se obtienen polímeros con peso molecular del orden de solamente 104 g/mol, debido a la constante de equilibrio desfavorable de la reacción <sup>(12, 17, 25, 39)</sup>.

#### 1.4 DEGRADACIÓN HIDROLÍTICA DE POLÍMEROS

La degradación hidrolítica de un polímero (Figura 5) se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso.

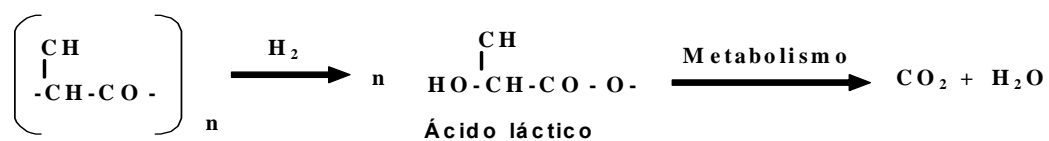


**Figura 5.** Biodegradación de polímeros

En la primera fase el agua penetra en el material, atacando a los enlaces químicos de la fase amorfa y convirtiendo las cadenas poliméricas largas en fragmentos más cortos, solubles en agua. Debido a que esto ocurre en la fase amorfa, hay una reducción en el peso molecular sin pérdidas en las propiedades mecánicas, ya que la matriz del material aún está soportada por las regiones cristalinas. La segunda fase involucra fagocitosis de los fragmentos por los macrófagos y la reducción acelerada de la masa del polímero (Figura 6). El PLA se convierte por hidrólisis en ácido láctico, que más tarde será metabolizado en el organismo en forma de dióxido de carbono y agua, y sus productos finales son excretados por la respiración o por la orina. <sup>(27,32,40,41)</sup>

La penetración del agua dentro de la matriz provoca el inflamamiento, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. La rotura de los grupos funcionales por hidrólisis puede suceder, tanto en los grupos situados en la cadena principal, como en los sustituyentes laterales.

La biodegradación del ácido poliláctico tiene lugar por vía hidrolítica y generalmente se completa con procesos enzimáticos (Figura 6).

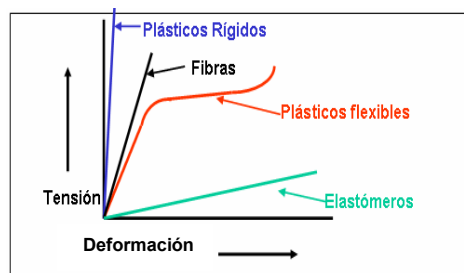


**Figura 6.** Biodegradación del ácido poliláctico

Un material biodegradable de uso biomédico debe mantener sus propiedades mecánicas hasta que cumpla su función y, a partir de entonces, debe ser absorbido y excretado por el organismo, sin dejar trazas.

## 1.5. PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO OBTENIDO

**1.5.1. Dureza.** Propiedades tales como la resistencia al rayado y la resistencia a la abrasión están relacionadas con la dureza del material. Existen una serie de instrumentos para medir la capacidad de un material para resistir el rayado y el desgaste. Hay varias escalas de dureza relativa, como puede ser la de Mohs. En los diagramas Tensión-Deformación, la dureza se representa por el área bajo la curva. (Figura 7)



**Figura 7.** Grafica Tensión- Deformación de diferentes materiales poliméricos

En la práctica, cuando se trata de materiales sólidos, la dureza es la resistencia a la penetración o, en otras palabras, la capacidad del material para resistir compresión, rayado y punzonamiento <sup>(2,31,41)</sup>.

**1.5.2. Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>).** Es aquella a la cual el polímero se endurece como sólido amorfo, se denomina así porque el sólido amorfo tiene propiedades similares al vidrio. Según la norma ASTM D-3418 es la temperatura a la que se produce una absorción o liberación de energía a medida que se aumenta o disminuye la temperatura <sup>(2,41)</sup>.

La temperatura puede tener un efecto significativo sobre las propiedades del polímero: A temperaturas menores a la T<sub>g</sub>, el polímero es vítreo en su naturaleza, por lo que se hace cada vez más quebradizo, rígido y frágil. A temperaturas mayores a T<sub>g</sub>, las propiedades del polímero son de naturaleza similar a la goma, siendo dúctiles y menos rígidos. Otra propiedad importante de los polímeros, que también depende de la temperatura, es la respuesta a la aplicación de una fuerza. Hay dos tipos de respuesta: elástica y plástica. La mayoría de los materiales

presentan una combinación de los dos comportamientos, mostrando un carácter plástico al sobrepasar el límite elástico.

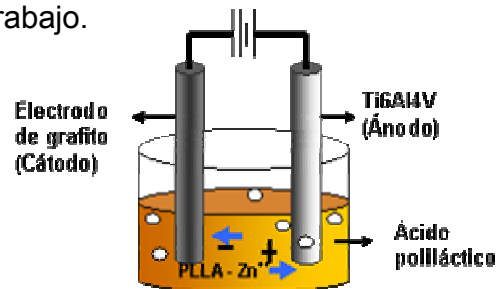
**1.5.3. Microscopía óptica.** La microscopía por reflexión de la luz es utilizada en el estudio de la textura y topología de polímeros. Para materiales que pueden prepararse como películas finas el examen se realiza mediante luz transmitida, pero se pueden observar algunos detalles sin ningún tipo de distorsión óptica. Se utilizan dos técnicas comunes. Una, es la microscopía con luz polarizada en la que se aprovecha la capacidad de girar el plano de la luz polarizada por parte de los materiales cristalinos. Una segunda técnica empleada es la de la microscopía de contraste de fases, que permite observaciones de rasgos estructurales que implican diferencias en el índice de refracción. La microscopía de interferencia que permite la medida de espesores tan pequeños como unas pocas unidades Ångstrom, se ha considerado muy valiosa en el estudio de los cristales únicos de un polímero.

## **1.6. ELECTRODEPOSICIÓN POLIMÉRICA**

La electrodeposición es un proceso que puede ser utilizado para producir recubrimientos orgánicos e inorgánicos sobre metales. En esta, se disuelven partículas de polímero cargadas eléctricamente, se aplica un campo eléctrico a la solución para aglomerar y depositar el polímero sobre el electrodo de trabajo. La electropolimerización se diferencia de la electrodeposición en el voltaje aplicado, la primera requiere de pequeños voltajes, mientras la segunda requiere de altas caídas de potencial, en ocasiones superiores a 300 voltios. Además, en la electropolimerización, el polímero se genera *in situ* mientras que en la electrodeposición, el polímero es incorporado a la solución antes de iniciar el proceso. La electrodeposición puede ser conducida a corriente o voltaje constante.

**1.6.1. Electrodeposición catódica.** En este tipo de electrodeposición, la pieza de trabajo es el cátodo y las partículas deben llevar carga positiva; en general los grupos catiónicos existen como grupos terminales en el polímero o ellos son introducidos aleatoriamente en la cadena polimérica durante el proceso de

polimerización, la figura 8 representa el proceso de electrodeposición catódica propuesto en este trabajo.



**Figura 8.** Esquema del mecanismo de electrodeposición catódica

El baño para la electrodeposición catódica tiene generalmente 10-20% de contenido de sólidos dispersos de partículas cargadas positivamente. La deposición del recubrimiento es el resultado de la migración de las partículas cargadas hacia el cátodo, donde son neutralizadas y coaguladas en la capa límite alrededor del cátodo. Las partículas catiónicas requieren la presencia de grupos catiónicos para la solubilización y formación de un baño estable.

**1.6.2. Mecanismos de electrodeposición.** Los mecanismos de desestabilización del polímero y su deposición durante el proceso han sido estudiados <sup>(3,24)</sup> y sirven tanto para la electrodeposición catódica como anódica. Los pasos para iniciar y formar una deposición adherente en una superficie sólida dependen del tiempo y de los parámetros del sistema. Los mecanismos que describen el proceso de electrodeposición son: de neutralización, de floculación y de acumulación.

**1.6.3. Capa límite.** La electrodeposición no comienza inmediatamente con la aplicación del voltaje o el flujo de corriente; se requiere de un tiempo finito para establecer las condiciones necesarias en la capa límite alrededor del electrodo y producir la deposición de la película polimérica. En estado estacionario, el gradiente de concentración que se forma en la capa límite es tal que la velocidad de transporte hacia fuera es igual a la velocidad de formación, en ausencia de un exceso de un electrolito extraño, el transporte hacia fuera toma lugar por los mecanismos de difusión y migración <sup>(3,24)</sup>.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

. Para el desarrollo experimental de este, se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- Síntesis de ácido poliláctico a partir de ácido láctico
- Caracterización del ácido poliláctico obtenido
- Electrodeposición del polímero sobre probetas de Ti6Al4V
- Caracterización del recubrimiento obtenido

### 2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

#### 2.1.1 Reactivos

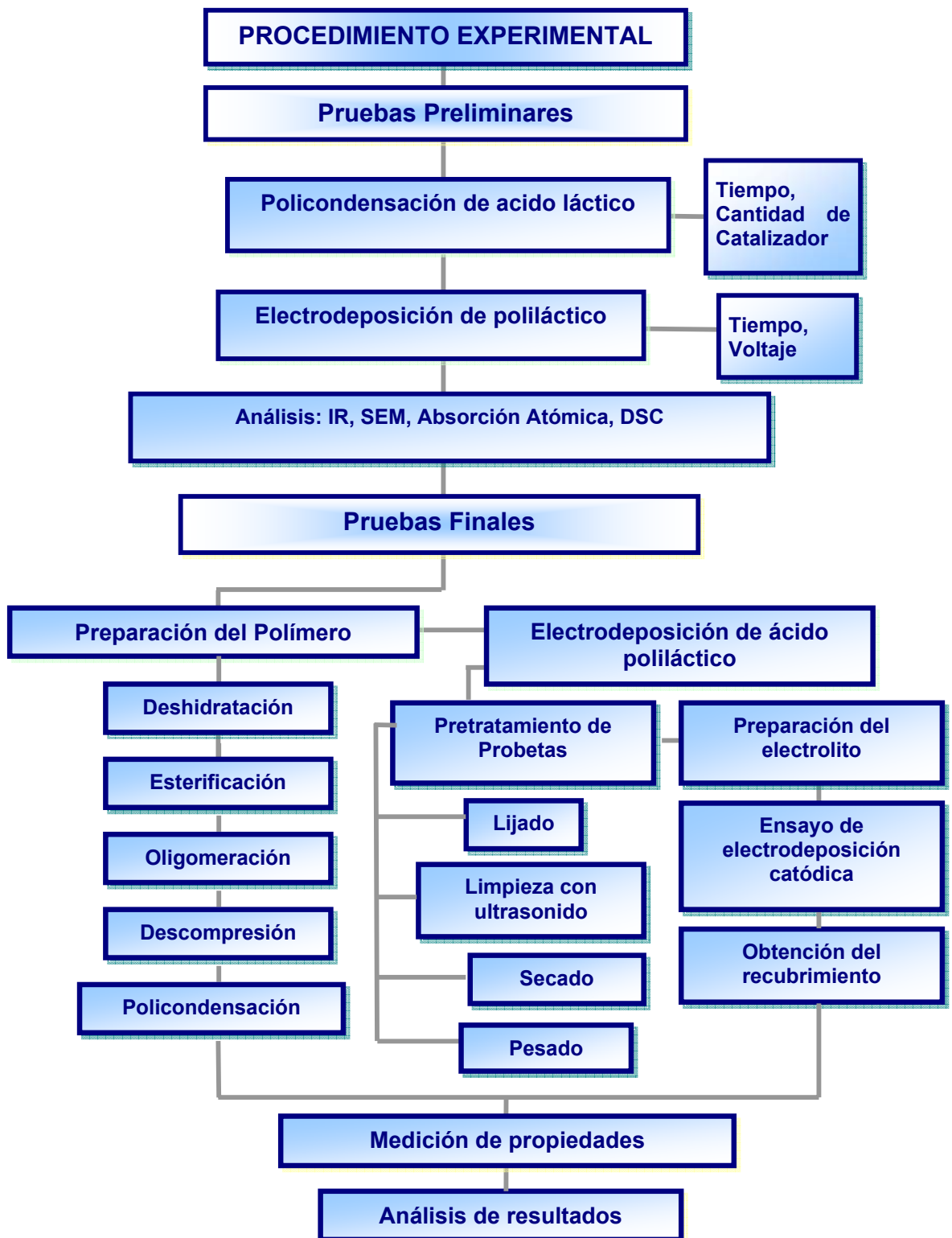
- Ácido L-láctico Carlo Erba al 98%
- Zinc de alta pureza Carlo Erba al 96%
- Acetona

#### 2.1.2 Equipos

- Plancha de calentamiento. Marca SCHOTT
- Bomba de vacío. Marca Buchi
- Condensador
- Termómetro
- Balanza marca Mettler AE 240.
- Celda de vidrio
- Fuente de potencia galvanostática/potenciostática de 2.5 A y 500V de corriente directa.
- Electrodo de referencia para ensayos electroquímicos. Material grafito,
- Multímetro.

### 2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la figura 9 se muestra la metodología experimental desarrollada



**Figura 9.** Diagrama del desarrollo experimental

## **2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

A continuación se describen en detalle cada una de las etapas, pruebas y análisis que hicieron parte del desarrollo de este trabajo.

### **2.3.1 Pruebas Preliminares.**

Debido a que se requería mayor información sobre las variables involucradas en la obtención de ácido poliláctico a partir de ácido láctico por el método propuesto, se realizaron algunas pruebas preliminares de esta síntesis, con el fin de obtener un material que pudiera ser comparado con el ácido poliláctico reportado en otras investigaciones.

Se realizaron también, pruebas preliminares de electrodeposición catódica del poliláctico obtenido sobre sustratos de Ti6Al4V para analizar el efecto de las variables involucradas en el procedimiento de obtención del recubrimiento.

**2.3.1.1 Preparación del polímero.** Se realizó una policondensación utilizando zinc metálico como catalizador, manteniendo esta reacción durante aproximadamente 35 horas. El producto obtenido se caracterizó mediante Espectroscopia de Infrarrojo y Absorción Atómica para verificar la composición del polímero y la presencia de  $Zn^{++}$  en su matriz principal, se le realizó también, un análisis de espectroscopia de infrarrojo (Ver Anexo A) para comparar el espectro obtenido con el espectro de ácido poliláctico encontrado en la literatura consultada <sup>(11)</sup>. Adicionalmente, las propiedades térmicas de este polímero fueron determinadas con los ensayos de DSC y TGA (Ver Anexos B y C).

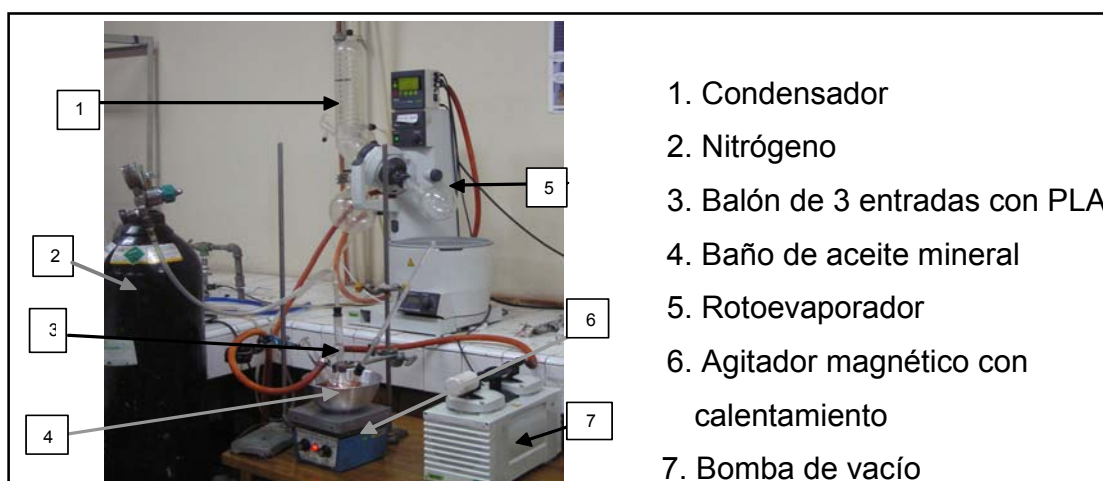
**2.3.1.2. Electrodeposición del Polímero.** Posteriormente se realizaron ensayos de electrodeposición del ácido poliláctico obtenido, manipulando diferentes variables involucradas en el proceso, con el fin de determinar las mejores condiciones de trabajo, necesarias para lograr un recubrimiento del polímero sobre las probetas de Ti6Al4V. Se empleó una celda de vidrio con un ánodo de grafito

cuya área expuesta fue de 7 cm<sup>2</sup>, la distancia entre ánodo y cátodo fue de 1,5 cm y el voltaje aplicado fue entre 60 y 120 voltios durante 5 a 15 minutos. A este recubrimiento obtenido se le realizaron análisis de SEM e infrarrojo para comprobar si las propiedades del polímero en el recubrimiento se alteran durante la electrodeposición.

### 2.3.2 Pruebas Finales.

Con los resultados obtenidos en las pruebas preliminares se realizó un análisis estadístico con el fin de determinar los efectos entre variables, para poder realizar la programación de las pruebas finales.

**2.3.2.1 Preparación del Polímero.** Durante el procedimiento de policondensación del ácido láctico, se variaron las concentraciones de Zinc y el tiempo de reacción para obtener cuatro tipos de ácido poliláctico con propiedades diferentes entre sí, los cuales fueron caracterizados y electrodepositados sobre sustratos de Ti6Al4V. Para esta síntesis se emplearon 400 ml de ácido L-láctico (CH<sub>3</sub>CHOHCOOH) Carlo Erba al 98% dentro de un balón de fondo redondo de 3 salidas para un condensador, una entrada de gas y un termómetro. El montaje usado se muestra en la figura 10.



**Figura 10.** Montaje usado en la síntesis del ácido poli (L-láctico)

Inicialmente se eliminó el agua de la solución mediante calentamiento en un baño de aceite mineral. Se aumentó la temperatura gradualmente a una velocidad de 15 °C/min hasta 180°C. Al llegar a esta condición se adecuó el montaje para imprimirle vacío. Se redujo gradualmente la presión hasta 100 mmHg y se mantuvo la reacción hasta que el agua estuvo presente nuevamente, momento en el cual la presión del sistema se llevó hasta 25 mmHg y se continuó con estas condiciones durante los diferentes tiempos determinados.

Como catalizador de la policondensación se utilizó zinc metálico de alta pureza en una etapa con agitación magnética y a la temperatura de policondensación. Luego, se redujo la presión gradualmente hasta 10 mmHg, manteniendo la reacción durante 5 horas más bajo estas condiciones, luego de este tiempo se retiró el balón del baño, se envasó el producto y se dejó enfriar.

Se obtuvieron muestras del polímero para diferentes tiempos de reacción y para diferentes cantidades de catalizador, como se indica en la tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de síntesis de las muestras de ácido poliláctico

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de reacción (horas)</b>	<b>Concentración de catalizador (% peso Zn<sup>++</sup>)</b>
1	20	0.5
2	20	1.5
3	30	0.5
4	30	1.5

A las muestras del polímero obtenido se les midieron algunas de sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas.

**2.3.2.2 Caracterización de los polímeros obtenidos.** Estos fueron caracterizados utilizando diferentes técnicas de análisis (Espectroscopía de

Infrarrojo, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA)) para lograr una descripción de ellos y poder compararlos entre si.

Análisis Termogravimétrico (TGA): Por medio de este, se detallaron las diferentes zonas de degradación presentes en cada uno de los polímeros sintetizados y se compararon sus respectivas temperaturas. El análisis termogravimétrico fue realizado en una balanza termogravimétrica AT- instruments 2050, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un rango de temperatura de 0 a 500 °C, bajo atmósfera de nitrógeno.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Las cuatro muestras se sometieron a análisis de calorimetría diferencial para determinar su punto de fusión y temperatura de transición vítrea, este análisis fue llevado a cabo en un DSC AT-Instruments.

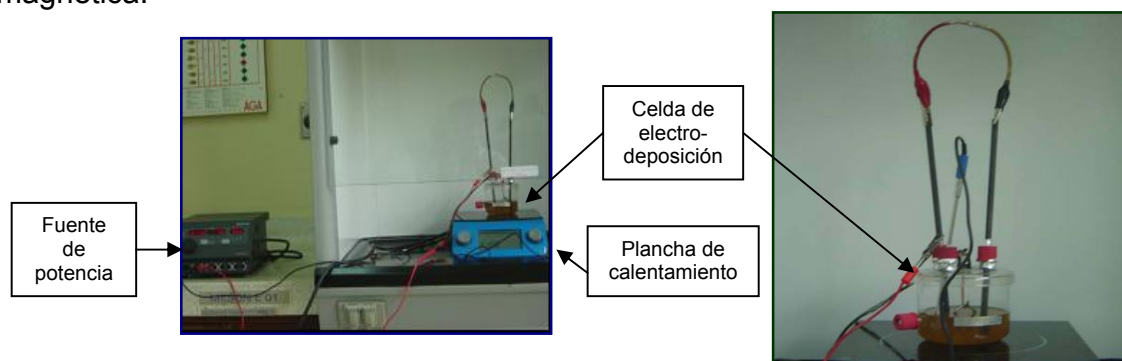
Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo: A las muestras obtenidas se les realizó análisis de espectroscopía de infrarrojo, para comparar por medio de sus espectros si existió alguna variación en las longitudes de onda de los picos representativos, con el fin de determinar si las variables modificadas durante la polimerización reflejaron algún cambio significativo en la estructura del polímero. Este análisis fue llevado a cabo en un equipo para espectroscopía de infrarrojo FTIR-8400 Shimadzu.

Dureza: La medición de la dureza de los polímeros obtenidos, se realizó con un durómetro marca Shore siguiendo la norma DIN 53505.

Ataque Químico: Este análisis se realizó siguiendo la norma ASTM D543-87, con el fin de tener una idea mas cercana de la degradación hidrolítica de los polímeros obtenidos, para acercarnos mas a la realidad de su correcto uso en recubrimientos de implantes temporales. Estos ensayos se hicieron sumergiendo seis muestras de los polímeros obtenidos en dos medios distintos: Solución Ringer (pH =7,5) a 27 °C y agua destilada (pH = 7) a 27°C. El proceso degradativo de estos, se estudio mediante pérdida de peso.

**2.3.2.3. Electrodeposición del Polímero.** Muestras de Ti6Al4V de 12mm de diámetro y 2mm de espesor fueron preparadas superficialmente con papel abrasivo desde número 240 hasta 1200, posteriormente las muestras se limpiaron en un baño ultrasónico, se neutralizaron con agua destilada, se secaron y se pesaron antes de la electrodeposición, el electrolito fue preparado a partir de la disolución del ácido poliláctico sintetizado, usando acetona como disolvente en una proporción en volumen de 30:70.

Para realizar la electrodeposición catódica se empleó una celda de vidrio, como se muestra en la figura 11 con capacidad para 200 ml con dos ánodos de grafito cuya área expuesta fue de 12,57 cm<sup>2</sup>, la distancia entre ánodo y cátodo fue de 5 cm. Se utilizó una fuente de potencia y una placa de calentamiento con agitación magnética.



**Figura 11.** Montaje utilizado en la electrodeposición del ácido poliláctico y detalle de la celda empleada

A partir de los resultados observados en las pruebas preliminares, se plantearon las pruebas finales, en las cuales se definieron las variables que se emplearon en un diseño experimental. Estas variables de electrodeposición fueron: Voltaje, tiempo, temperatura y agitación. El voltaje aplicado por la fuente de potencia se estableció entre 100 y 300 voltios y el tiempo de electrodeposición se manipuló entre 4 y 12 minutos. La temperatura de la celda se mantuvo entre 25°C y 40°C, la velocidad de agitación osciló entre 200 rpm y 400 rpm. El diseño experimental fue aplicado a las diferentes muestras de polímero, obtenidas con variaciones en el porcentaje en peso de catalizador y en el tiempo de polimerización.

**2.3.2.4. Análisis Estadístico de los datos.** En las pruebas de electrodeposición del polímero, se realizó un diseño experimental  $2^5$  considerando cinco de las variables más importantes del proceso (voltaje aplicado, tiempo, temperatura, agitación en el sistema y las variables de preparación del polímero) (Ver Anexo D). El diseño experimental fue realizado con un software estadístico el cual arrojó las condiciones para la realización de 36 diferentes pruebas para la obtención de los recubrimientos sobre Ti6Al4V.

El análisis de los datos se llevó a cabo con el mismo programa estadístico, el cual sirvió para obtener las mejores condiciones de electrodeposición en ocho de los experimentos, introduciendo como variable respuesta el porcentaje de ganancia en peso de las probetas recubiertas.

**2.3.2.5. Caracterización del recubrimiento polimérico obtenido.** Luego de la electrodeposición, las probetas fueron secadas con aire frío y con flujo laminar para eliminar los excesos de solvente, luego fueron pesadas y analizadas por microscopía óptica.

Ataque Químico: Este análisis se realizó siguiendo el mismo procedimiento utilizado para las muestras poliméricas, sumergiendo dos de las probetas recubiertas en soluciones de iguales características.

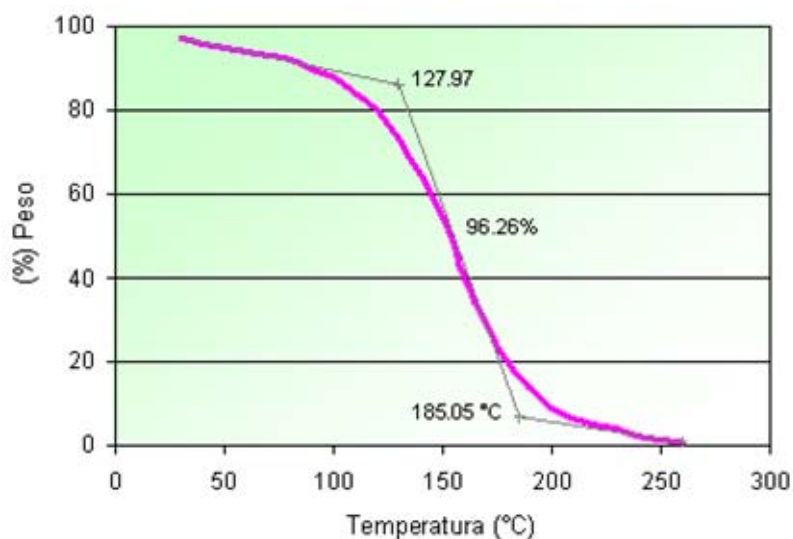
Microscopía óptica: La microscopía óptica constituye una de las mejores herramientas para la determinación de las características físicas, ópticas y morfológicas de un recubrimiento polimérico. Como resultado del análisis estadístico realizado, se escogieron ocho recubrimientos que correspondieron a las condiciones de electrodeposición más influyentes. Para revisar la calidad de los recubrimientos obtenidos, se evaluaron estas superficies mediante análisis de microscopía óptica donde se observó parte de sus características morfológicas (homogeneidad del recubrimiento y sustrato, aparición de pequeños poros en el sustrato metálico, adherencia del recubrimiento) y se determinó el espesor óptico de cada uno.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se reporta el análisis de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares y finales de este trabajo.

#### 3.1 PRUEBAS PRELIMINARES

El termograma de la figura 12 se utilizó para establecer los rangos de temperatura de trabajo durante la polimerización de LA. Este, reveló una pérdida de peso del ácido láctico entre 127-185°C y una degradación total del mismo por encima de 200°C, estos resultados ayudaron a consolidar las bases para desarrollar el proceso de obtención propuesto.



**Figura 12.** Termograma para el ácido L-láctico realizado por TGA

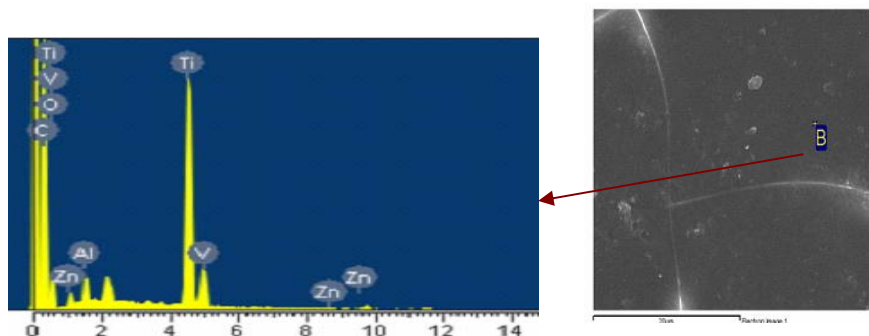
**3.1.1. Caracterización del Polímero Obtenido.** Se obtuvo por condensación un polímero con un característico color caramelo, al cual se le midieron algunas de sus propiedades físicas y térmicas.

**3.1.1.1. Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo.** Al comparar el espectro FTIR del polímero obtenido (Ver Anexo A) con el espectro de la literatura <sup>(11)</sup> se

comprobó, gracias a la similitud de los picos observados, que el polímero sintetizado es similar al ácido poli (L-láctico) reportado.

Este espectro muestra la absorción característica del PLLA; el pico que se presenta en  $1751\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia del grupo C=O. Otro pico en  $3000\text{ cm}^{-1}$  es debido al grupo C-H y entre  $1000$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  se encuentra otro pico sobresaliente que indica la presencia de un enlace C-C en el polímero.

**3.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).** Mediante este análisis se comprobó la presencia de zinc en la matriz principal del polímero obtenido. En la figura 13, se aprecia el zinc a una longitud de onda de 8,4 con sus respectivas familias a bajas longitudes de onda. La incorporación de  $\text{Zn}^{++}$  dentro de la cadena polimérica favoreció la electrodeposición catódica del polímero. La composición obtenida por EDS se detalla en el anexo F.



**Figura 13.** Mapa de EDS y SEM tomado en la superficie del polímero de PLA obtenido

**3.1.1.3. Análisis Térmico.** En el anexo B se presenta el termograma de la prueba de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del ácido poli (L-láctico) obtenido. Éste muestra la temperatura de transición vítrea en aproximadamente  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Ver anexo B1) la cual es menor que la reportada para el ácido poli (L-láctico) <sup>(27)</sup>. Posiblemente se explique esto, por la diferencia en el peso molecular. También se observó la temperatura de degradación en aproximadamente  $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

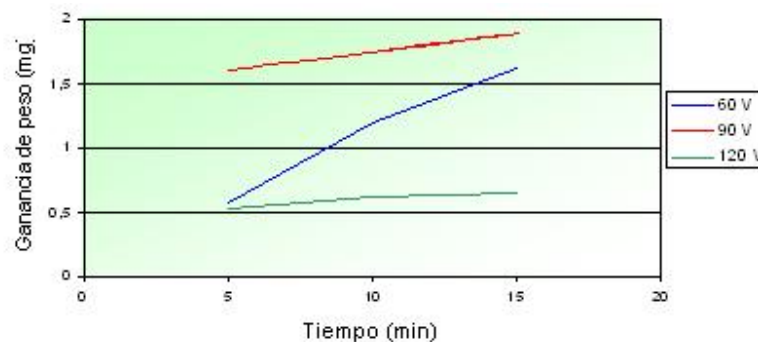
### 3.1.2. Caracterización del Recubrimiento Polimérico

En la figura 14 se presentan algunos de los recubrimientos obtenidos después de realizada la electrodeposición catódica con variaciones en el tiempo y en el voltaje.



**Figura 14.** Probetas de Ti6Al4V recubiertas con el ácido poli (L-láctico) obtenido

En la figura 15 se presentan las relaciones de la variación en ganancia de peso de las probetas de Ti6Al4V con respecto al tiempo y al voltaje.



**Figura 15.** Ganancia de peso Vs. Tiempo de electrodeposición

Como se observa, los depósitos de polímero sobre las probetas de Ti6Al4V a diferentes tiempos de electrodeposición mostraron un comportamiento lineal en cuanto a la ganancia de peso, presentándose un mayor incremento en la masa de las muestras a mayores tiempos de electrodeposición. En la figura, se observa la fuerte dependencia de la ganancia en peso respecto al tiempo cuando se aumenta el voltaje de electrodeposición, debido a que la solución de PLA que llega a la superficie metálica bajo la acción del voltaje aplicado no tiene el potencial suficiente para adherirse y flocular sobre este por lo que necesita de un mayor tiempo de activación para electrodepositarse. A 120 V se presentó un comportamiento inesperado en la ganancia en peso; sin embargo, después de la eliminación del solvente se observó una mayor homogeneidad del recubrimiento

obtenido bajo estas condiciones. Análisis de espectroscopía de infrarrojo mostraron que el espectro del ácido poliláctico obtenido conserva los mismos picos de longitud de onda antes y después de la electrodeposición.

## 3.2 PRUEBAS FINALES

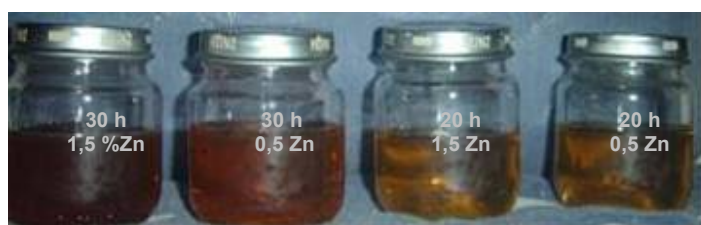
### 3.2.1. Polimerización del ácido láctico

Durante los procesos de policondensación, se observó la aparición de un producto intermedio en forma de cristales translúcidos, el cual fue caracterizado por espectroscopía de infrarrojo, determinando así que se trataba del dímero cíclico del ácido láctico (Figura 5). Este producto comenzó a aparecer al cabo de la novena hora de reacción y estuvo presente hasta el final de la misma, ubicándose en las ramificaciones de las alargaderas utilizadas para las conexiones del nitrógeno y la bomba de vacío (Figura 16).



**Figura 16.** Producto intermedio de reacción (Lactide)

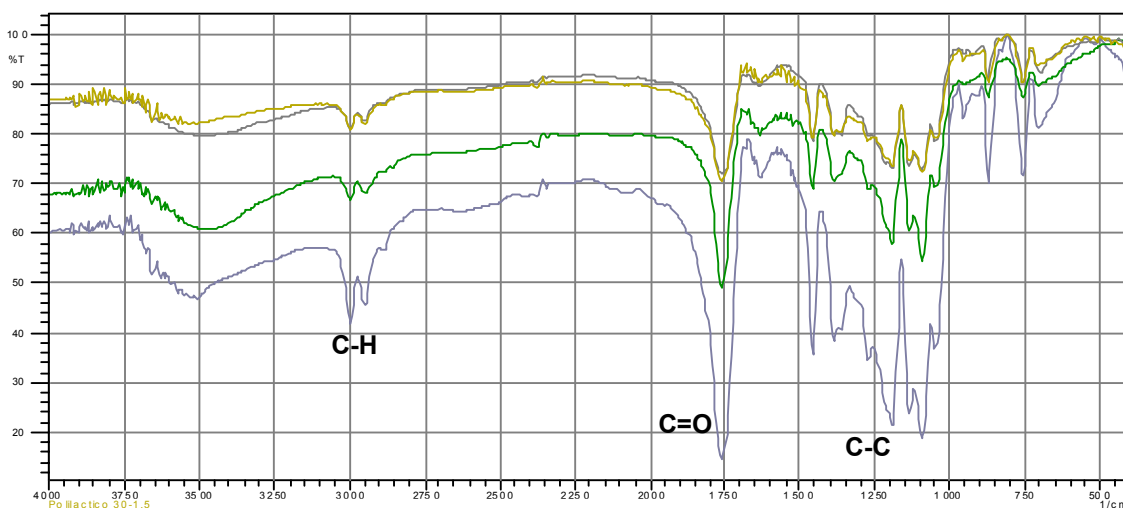
La figura 17 presenta los cuatro sólidos semicristalinos obtenidos, en los cuales se observó una variación de color, siendo más claros los dos de menor tiempo (20 h) que los de mayor tiempo (30h).



**Figura 17.** Poli (L-láctico) obtenido con diferentes variables de preparación

### 3.2.2. Caracterización del ácido poliláctico obtenido

**3.2.2.1. Análisis de Espectroscopía de Infrarrojo.** Los resultados de la espectroscopía de infrarrojo (Figura 18) mostraron que los cuatro polímeros presentan los mismos picos de absorción que presentó el polímero obtenido en las pruebas preliminares (Ver Anexo A), lo que evidenció que en su composición final no tiene relevancia alguna la modificación del tiempo de polimerización y el porcentaje de catalizador durante la síntesis.

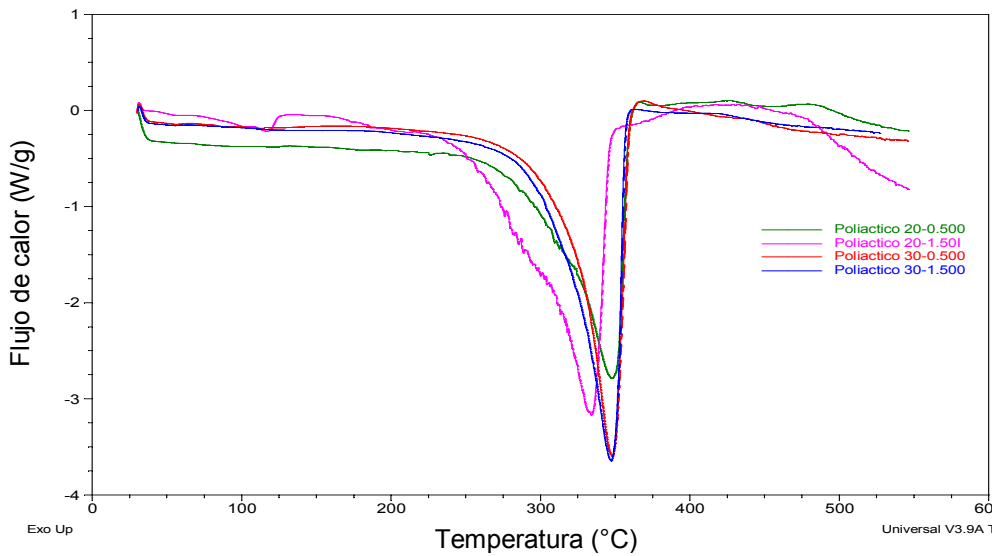


**Figura 18.** Espectros FTIR comparativos de los polímeros obtenidos

### 3.2.2.2. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

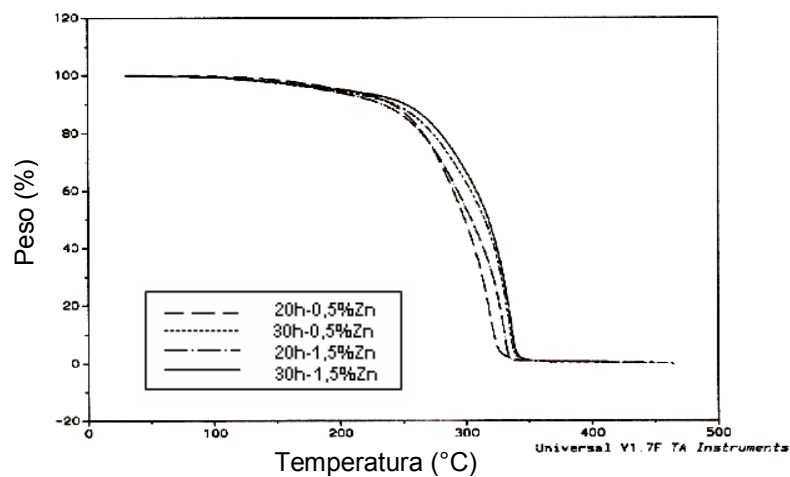
Los cuatro polímeros obtenidos muestran un comportamiento térmico similar (Figura 19), lo cual revela que las modificaciones realizadas en la polimerización no afectan significativamente sus propiedades térmicas. Los picos de fusión son exotérmicos y relativamente anchos (ver anexo C), este factor indica una variabilidad en las temperaturas de fusión debido a lo disperso de los pesos moleculares de las muestras poliméricas.

La presencia de discontinuidades en la línea base después de ~330 °C puede ser un indicio de la descomposición de los polímeros, la cual fue corroborada mediante los análisis termogravimétricos.



**Figura 19.** Termogramas DSC de las muestras de polímero obtenidas

**3.2.2.3. Análisis termogravimétrico TGA.** Como se puede observar en la figura 20, las variaciones realizadas en la preparación del polímero (tiempo de reacción y % de catalizador) influyen en la degradación térmica, notándose su diferencia en el desplazamiento de las temperaturas de degradación. Los polímeros correspondientes al mayor número de horas de polimerización presentan una curva de degradación que se desplaza hacia la derecha del termograma, lo que significa que son un poco más estables térmicamente.



**Figura 20.** Termogramas TGA de las muestras de polímero obtenidas

El análisis para los cuatro polímeros presenta tres diferentes zonas que fueron analizadas determinando sus diferentes rangos de temperatura en la tabla 2.

**Tabla 2.** Rangos de temperatura de descomposición de los polímeros obtenidos

<b>POLIMERO (horas - %Zn)</b>	<b>ZONA 1 Pérdida de humedad (°C)</b>	<b>ZONA 2 Degradación Térmica (°C)</b>	<b>ZONA 3 Degradación total del polímero (°C)</b>
20 - 0.5	91.71 – 243.51	243.51 – 325.18	325.18 - 400
20 - 1.5	125.10 – 248.53	248.53 – 331.84	331.84 - 400
30 - 0.5	150.59 – 246.84	246.84 – 337.10	337.10 - 400
30 - 1.5	198.26 – 250.26	250.26 – 339.51	339.51 - 400

En la primera zona hay una pérdida en peso del material, que corresponde a pérdidas de humedad, compuestos de peso molecular promedio y la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces. La segunda zona corresponde a la degradación térmica o el rompimiento del entrecruzamiento de los enlaces. En la tercera zona se da la completa descomposición de las redes en  $\sim 330$  °C, lo que confirmó que los picos sobresalientes presentados en el DSC corresponden a la temperatura de degradación de los polímeros.

**3.2.2.4. Dureza.** Los datos reportados en la tabla 3 son los valores promedio de la medición de dureza tipo Shore D.

**Tabla 3.** Dureza de las muestras de ácido poliláctico.

<b>Muestra (horas, %Zn)</b>	<b>Dureza Shore D</b>
20, 0.5	35 ± 0,01
30, 0.5	35 ± 0,01
30, 1.5	25 ± 0,01

De acuerdo con los resultados de este ensayo, el porcentaje de zinc tiene influencia en la dureza del material debido a que esta aumenta levemente al disminuir la cantidad de zinc en su matriz. En contraste con esto, se puede subrayar que el tiempo no afecta esta propiedad. Una posible razón para este comportamiento, es la posición del zinc entre las moléculas del polímero.

**3.2.2.5. Ataque Químico.** En la tabla 4 se presentan los valores de pérdida de peso de los polímeros luego de permanecer expuestos durante una semana en dos soluciones diferentes.

**Tabla 4.** Resultados prueba de ataque químico para muestras de polímero

<b>Muestra de Polímero (horas - %Zn)</b>	<b>Solución</b>	<b>Peso Inicial (g)</b>	<b>Peso Final (g)</b>	<b>Diferencia (g)</b>	<b>Variación peso %</b>
20 - 1.5	Agua destilada	0.7953	0.7919	0.0034	0.43
30 - 0.5	Agua destilada	1.3882	1.3873	0.0009	0.065
30 - 1.5	Agua destilada	0,1651	0.1644	0.0007	0.42
20 - 1.5	Solución Ringer	1.1495	1.1259	0.0236	2.05
30 - 0.5	Solución Ringer	1.3648	1.3625	0.0023	0.17
30 - 1.5	Solución Ringer	0.8678	0.8673	0.0005	0.058

La comparación de resultados permite observar cómo varió la degradación en función de la composición del polímero y del tiempo de polimerización. En la superficie de todas las muestras se observó la aparición de algunos poros y grietas, así como un color blanco, mientras que en su interior aun conservaban su color original (ver Anexo H). También se presentó hinchamiento en todas las muestras, estos resultados mostraron que el grado de hinchamiento fue menor en las muestras con 20 horas de polimerización.

### **3.2.3. Electrodeposición Catódica**

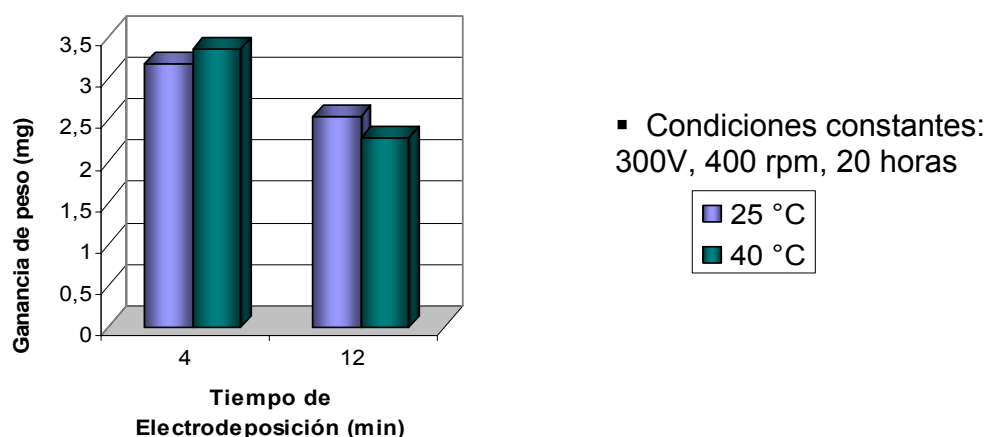
El gráfico de Pareto estandarizado (Ver Anexo D) para la ganancia de peso, mostró la influencia de cada una de las variables involucradas en el proceso de electrodeposición. La variable más significativa según esta gráfica, fue la agitación seguida de la combinación entre el tiempo y la temperatura. Sin embargo, la temperatura por sí sola, no tuvo mayor influencia.

El modelo estadístico resultante para la variable de respuesta (ganancia de peso) es:

$$\text{Ganancia de peso} = 3.76917 + 0.433438 * \text{Agitación} - 0.413438 * \text{Temperatura} * \text{Tiempo}$$

El gráfico de efectos principales (Ver Anexo D) complementó el análisis, al revelar el comportamiento de cada variable y su influencia sobre el recubrimiento, gracias a este, fueron seleccionadas 8 de las 36 probetas (ver selección en anexo D) para realizar la posterior caracterización de los recubrimientos y su correspondiente evaluación.

En la figura 21a se presenta la influencia del tiempo de electrodeposición sobre la ganancia en peso de las probetas recubiertas.



**Figura 21.** Relación Tiempo / Temperatura sobre la ganancia en peso de las probetas de Ti6Al4V recubiertas

Como se observa en la figura 21, a menores tiempos de electrodeposición y a mayores temperaturas, se presenta una mayor ganancia de peso. Caso contrario sucede a mayores tiempos de electrodeposición donde a menor temperatura, se presenta mayor ganancia de peso. Esto es mostró un mejor panorama del efecto que causa la relación temperatura \ tiempo en el proceso de electrodeposición catódica que se utilizó para obtener los recubrimientos. Además, corroboró los resultados obtenidos en la grafica de pareto estandarizado (Ver Anexo D), donde se observó como la relación tiempo \ temperatura, tuvo gran influencia sobre la ganancia de peso, y que la temperatura por si sola no la afecto de forma importante.

### 3.2.4. Caracterización del Recubrimiento Polimérico

El resultado de la electrodeposición catódica fue un recubrimiento de ácido poli (L-láctico) semitransparente como el que se presenta en la figura 22.

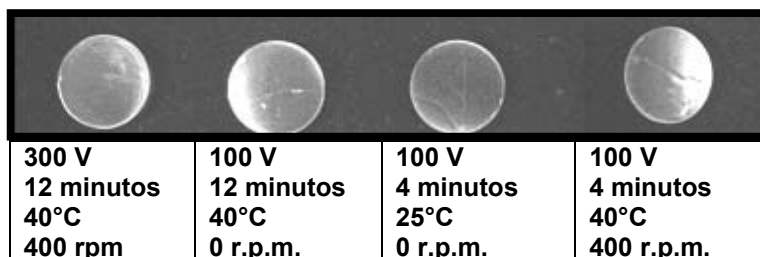
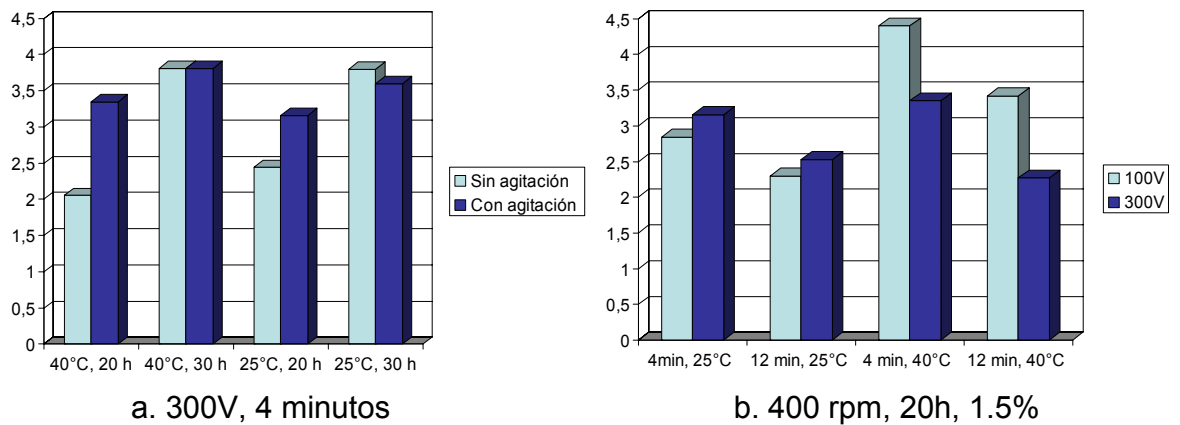


Figura 22. Recubrimientos sobre probetas de Ti6Al4V.

**3.2.4.1. Ganancia en peso.** Esta fue la variable empleada como respuesta para la evaluación del recubrimiento. En el anexo D se presenta la tabla con los resultados obtenidos de ganancia en peso de las 36 probetas después del proceso de electrodeposición. En esta tabla, se establece que los datos correspondientes a los ensayos realizados con el polímero de 20 horas, presentan menores ganancias en peso. La figura 23a muestra que esta variable se ve directamente afectada por la agitación en los ensayos de electrodeposición realizados con el polímero de menor tiempo de síntesis (20 horas) y que además, el efecto de la temperatura no es significativo bajo estas condiciones de voltaje y tiempo. Por el contrario, la

curva que corresponde a la mayor velocidad de agitación (400 rpm) mostró que tal como reveló el gráfico de Pareto, la variable que tiene mayor influencia frente a la electrodeposición de poli-L-láctico sobre Ti6Al4V, es la agitación, tal como se observa en la pendiente de la curva en la figura 21.



**Figura 23.** Efecto de las variables de electrodeposición en la ganancia de peso

Mayores pesos de polímero depositado se presentaron a 25 °C y 300 voltios, sin embargo a 40 °C se presentó mayor ganancia de peso a 100 voltios. Sin olvidar la cinética de deposición, a mayores voltajes se necesitó menos tiempo que el necesario a bajos voltajes para depositar el polímero.

La mayor ganancia en peso se obtuvo para la probeta número 25, para la cual las condiciones fueron: 100 V, 12 minutos, 25 °C, 400 rpm, 30h, 1,5.

### 3.2.4.2. Ataque Químico

En la tabla 5 se presentan los resultados de la variación en porcentaje de peso de dos de las probetas recubiertas, luego de una semana de ser sometidas al ataque químico en dos medios distintos.

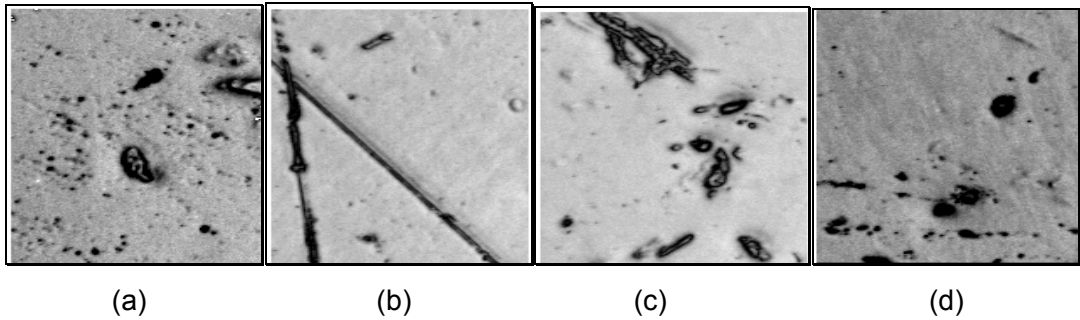
**Tabla 5.** Resultados prueba de ataque químico para muestras de recubrimiento polimérico

<b>Probetas de Ti6Al4V recubiertas</b>	<b>Solución</b>	<b>Peso Inicial(g)</b>	<b>Peso Final(g)</b>	<b>Diferencia en peso (mg)</b>	<b>Variación peso %</b>
30h - 1.5%Zn	Agua destilada	1.01158	1.01146	0.00012	0.012
30h - 1.5%Zn	Solución Ringer	1.01287	1.01241	0.00046	0.045

En los recubrimientos se observó un color blanco unos días luego de haber sido sumergidos en las soluciones. Según los valores de porcentaje de variación de peso, se puede afirmar, que la degradación de la probeta sumergida en la solución Ringer se realizó más rápidamente ya que ésta después del ataque químico presentó mayor diferencia de peso, en las fotografías del anexo H se puede ver que el recubrimiento en esta solución desapareció casi por completo a excepción de algunas partes que tenían mayor espesor, mientras que el recubrimiento de la probeta que se encontraba sumergida en el agua destilada se conservó casi en su totalidad.

#### **3.2.4.3. Microscopia óptica.**

Las fotografías del análisis realizado a 100 aumentos (Figura 24) muestran la morfología de cuatro recubrimientos obtenidos a diferentes condiciones de electrodeposición, lo cual evidencia la variación de la homogeneidad de estos bajo condiciones de electrodeposición diferentes, además, muestra la influencia del pretratamiento de las probetas de Ti6Al4V en la calidad del recubrimiento (Ver anexo E).



**Figura 24.** Imágenes de la superficie de los recubrimientos obtenidos.

Éste análisis permitió observar las imperfecciones, tanto de los recubrimientos, como de las probetas de Ti6Al4V y con estos resultados se logró realizar un análisis comparativo de estos, para ser caracterizados. La tabla 6 muestra los resultados de espesor óptico para ocho de las probetas que corresponden a las condiciones más influyentes de electrodeposición según el análisis estadístico realizado.

**Tabla 6.** Espesores ópticos de las probetas escogidas

# Probeta	Condiciones de Electrodeposición				Ganancia de peso (mg)	Espesor óptico ( $\mu\text{m}$ )
	Voltaje (V)	Tiempo (minutos)	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Agitación (rpm)		
22	300	12	25	0	4	2.82
23	300	4	25	0	3.8	3.16
26	300	4	25	400	3.6	2.72
27	300	12	25	400	4.55	2.95
29	300	4	40	0	3.81	2.80
31	300	12	40	0	4.72	3.81
33	300	12	40	400	4.73	3.57
35	300	4	40	400	3.81	1.90

Las ocho probetas escogidas para evaluar calidad del recubrimiento y que fueron electrodepositadas según las condiciones consignadas en la tabla, presentaron diferencias en su espesor óptico. Estas diferencias fueron estudiadas y

relacionadas con la ganancia en peso, la cual fue la primera variable de respuesta tomada en cuenta para la caracterización.

En el análisis de microscopía de las probetas, se observó que aquellas que presentaban defectos, rugosidad y huecos en la superficie metálica, revelaron valores más altos en la ganancia de peso y valores bajos en el espesor óptico, esto se explica porque durante el tiempo de electrodeposición el polímero se deposita primero entre los defectos del material y luego sí se desplaza sobre la superficie para lograr el recubrimiento. Este tipo de comportamiento en los recubrimientos obtenidos nos garantizó la adherencia del PLA sobre el Ti6Al4V.

## CONCLUSIONES

- Las condiciones de síntesis que proporcionaron mejores propiedades a los polímeros obtenidos y mejoraron tanto el comportamiento en la electrodeposición como la calidad del recubrimiento, fueron 30 horas de polimerización y adición de 1.5% en peso de catalizador de zinc metálico.
- Se determinó que el material polimérico obtenido por policondensación de ácido L-láctico, utilizando catalizador de zinc metálico bajo las condiciones descritas en este trabajo, es ácido poli (L-láctico), y que además tiene las propiedades cataforéticas necesarias para ser electrodepositado sobre sustratos de Ti6Al4V utilizando técnicas de electrodeposición catódica.
- La relación tiempo \ temperatura de electrodeposición influyó de forma importante en la ganancia de peso de las probetas, a menores tiempos de electrodeposición y a mayores temperaturas, se presenta una mayor ganancia de peso.
- La relación voltaje/tiempo, durante la electrodeposición catódica denotó mayor influencia en la calidad de los recubrimientos obtenidos, A mayores voltajes se necesitó menos tiempo que el necesario a bajos voltajes para depositar el polímero.
- Las pruebas de análisis térmico mostraron que para el rango de temperatura entre 25°C - 50°C, no se presentan variaciones importantes en la degradación térmica, por lo cual el material podría ser utilizado en el recubrimiento de implantes ortopédicos.
- La agitación es la variable de electrodeposición más influyente cuando se toma como respuesta la ganancia de peso.

## RECOMENDACIONES

- Luego de la caracterización del polímero obtenido, se recomienda llevar a cabo la medición de pesos moleculares para las diferentes condiciones de síntesis, ya que este análisis puede dar una idea de las ventajas de este polímero para su aplicación como biomateriales.
- Para posteriores investigaciones, se recomienda, realizar un estudio detallado del comportamiento del material en contacto con soluciones in vitro que simulen las condiciones del organismo humano, para así profundizar acerca de la biodegradación del polímero.
- Para complementar el estudio de la biodegradación de los recubrimientos poliméricos obtenidos, se recomienda hacer un análisis posterior de la superficie de la aleación de Ti6Al4V, para conocer su estado luego de la electrodeposición y de la degradación total del polímero.

## BIBLIOGRAFIA

1. BEZWADA, R. S. JAMIOLKOVSKI, D. D. ERNETA, M. PERSIVALE, J. L. Biomaterials. 16:1141 (1995).
2. BILLMEYER, F. Ciencia de los Polímeros. Editorial Reverté, S.A. Barcelona (1975).
3. CAMARGO R.; Estudio de la Electro polimerización de pirrol en presencia de PS, PSS y SBR; Trabajo de Postgrado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga (1999).
4. CAROTHERS WH, DOROUGH GL, VAN NATTA FJ. Studies of Polymerization and Ring Formation. The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters. Journal of the American Chemical Society 1932; 54:761-772.
5. CICCONE, W. MOTZ, C. BENTLEY, J. Bioabsorbable Implants in Orthopaedics: New Developments and Clinical Applications. Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons. 9:280-288 (2001).
6. DUMITRIU, Severian. Polymeric Biomaterials. 2° ed. Marcel Dekker, INC. New York Basel. 2002.
7. DRUMOND, W. S. WANG, S. H. MOTHE, C. G. Síntese e caracterização do copolímero poli (Ácido láctico-b-glicol etilênico). Polímeros: Ciência e tecnologia. 14: 74-79 (2004).
8. GALLARDO, Elvira. SAN ROMÁN, Julio. LÓPEZ, A. Polímeros biodegradables en medicina: diseño estructural y desarrollo de materiales. Revista de Plásticos Modernos 77:511 (1999).
9. GERMAIN, L. AUGER, F. GRANDBOIS, E. GUIGNARD, R. GIASSON, M. BOISJOLY, H. GUERIN, S. Reconstructed human cornea produced in vitro by tissue engineering. Pathobiology 67: 140-147 (1999).
10. GILDING, D. Biodegradable polymers for use in surgery-poglycolic/poly (lactic acid) homo-and copolymers. Polymer 20:1459-1464 (1979).

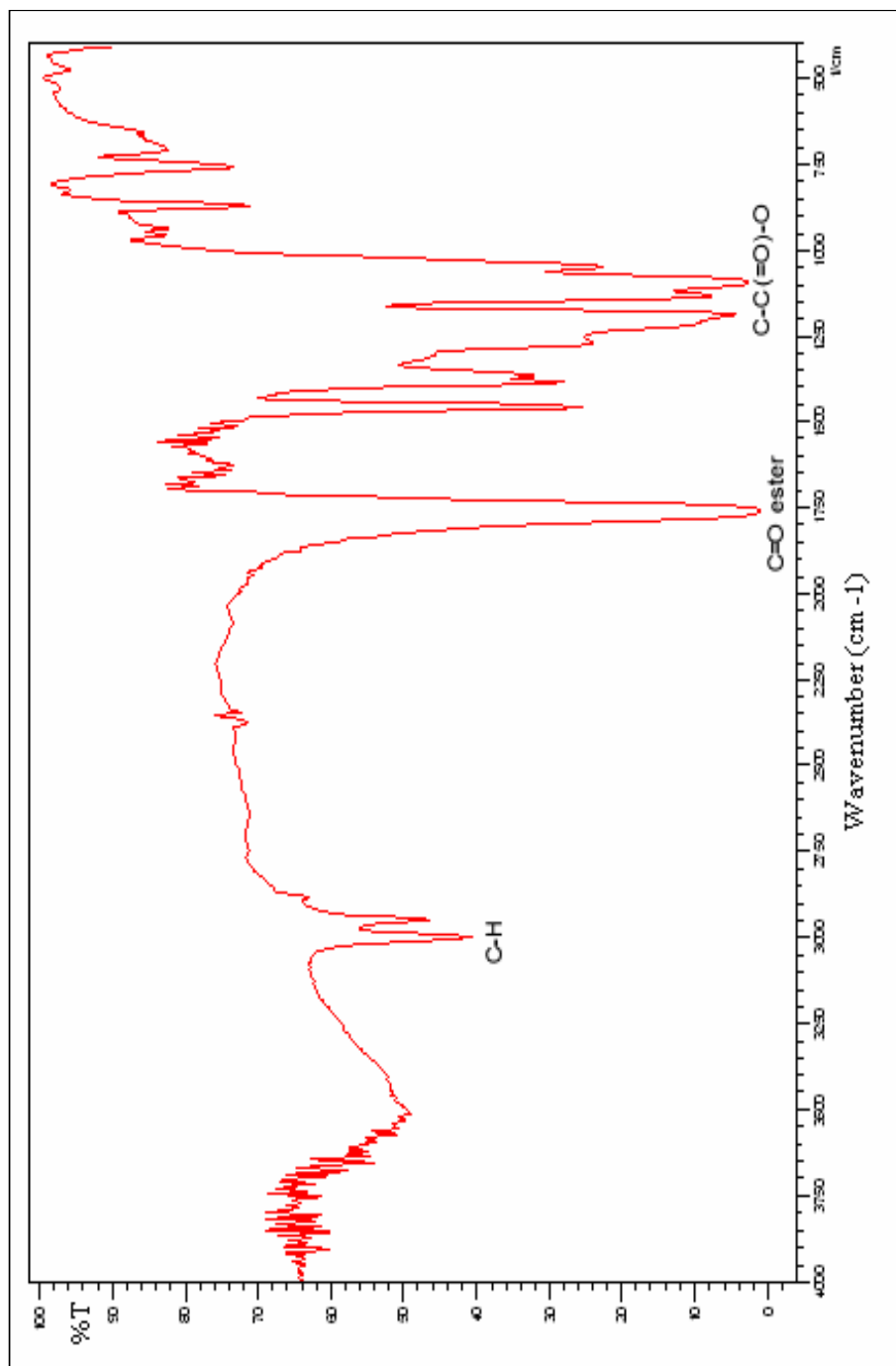
11. GONGA, Q. WANG, Li-Qun TUA, K. In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization. *Carbohydrate Polymers*. 64:501-509 (2006).
12. GUAN-XIN, Chen. HUN-SIK, Kim. EUNG-SOO, Kim. Jin-San, Yoon. Synthesis of high-molecular-weight poly (L-lactic acid) through the direct condensation polymerization of L-lactic acid in bulk state. *European Polymer journal*. 42:468-472 (2006).
13. HAFEMANN, B. ENSSLEN, S. ERDMANN, C. NIEDBALLA, R. ZUHLKE, A. GHOFRANI, K. KIRKPATRICK, C. Use of a collagen/elestin-membrane for the tissue engineering of dermis. *Burns* 25:373-384 (1999).
14. HARLOFF, J. Application of Polymers for Surgical Sutures. *Introduction to Polymer Science*. (1.995).
15. HAYASHI, T. Biodegradable polymers for biomedical uses. *Prog. Polym. sci*, 1994; 663-702.
16. HOFFMAN, A. Synthetic polymeric biomaterials. In: Gebelein GC, editor. *Polymeric Materials and Organs*. Washington DC: American Chemical Society, 1984: 13-29. (2001).
17. HYON, S. JAMSHIDI, K. IKADA, Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. *Biomaterials* 18:1503-1508 (1997).
18. JACOBSEN, S. Degee, PH. Fritz, H. G. Dubois, Ph. Jerome, R. Polyactide (PLA) a new way of production. *Polymer Engineering and Science*. Brookfield Center. 39: 1311, 1319 (1999).
19. KERRZO and CONROY. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, 2000.
20. KRICHELDORF, R. Syntheses and Application of Polylactides. *Chemosphere*. 43: 49-54 (2001).
21. KULKARNI R., MOORE R. G., HEGYELI A. F.; Biodegradable Poly(lactic acid) Polymers; *Journal of Biomedical Materials Research*, 5:169-181 (1971).
22. KULKARNI, R.K. PANI, K.C. NEUMAN, C. LEONARD, F. Polylactic Acid for Surgical Implants. *Archives of Surgery*. 93:839-842 (1966).

23. LANGER, Kohn. Bioresorbable and bioerodible materials. *Biomaterials Science*. New York: Academic Press, 1996: 64-72.
24. MACHUCA, Fiderman. Estudio del proceso de electrodeposición de emulsiones poliméricas caso de estudio (Estireno-Butadieno). Trabajo de maestría, Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga (1997).
25. MOON, S. LEE, .TANIGUCHI, I. MIYAMOTO, M. KIMURA, Y. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly (L-lactic acid) with high molecular weight. *Polymer* 42: 5059-5062 (2001).
26. NAGAI, R. MATSUMOTO, K. LING, X. SUZUKI, H. ARAKI, T. Glycoaldehyde, a reactive intermediate for advanced glycation end products, plays an important role in the generation of an active ligand for the macrophage scavenger receptor. *Diabetes* 49: 1714-1723 (2000).
27. NAVARRO, Melba Eugenia. Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea. Memoria de tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias. Especialidad Ingeniería Química por la Universitat Politècnica de Catalunya. 2005.
28. QIAN, H. BEI, J. WANG, S. Synthesis, characterization and degradation of ABA block copolymer of L-lactide and ε-caprolactone. *Polymer Degradation and Stability*. 68:423-429 (2000).
29. RATNER, Buddy; HOFFMAN, Allan; SCHOEN, Frederick; LEMONS, Jack. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. 2° ed. London: Elsevier Academic Press; 2004.
30. P. L. ROSENSAFT, R. L. Webb. U. S. Patent 4,243,775 (1981).
31. SÁNCHEZ, Angulo. Caracterización Físicoquímica de Polímeros. Limusa Noriega Editores. Mexico (1994).
32. SAN ROMAN, J. SASTRE, S .Biomateriales. CYTED Programa Iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo. Faenza Editorial Iberica. Italia 2004.

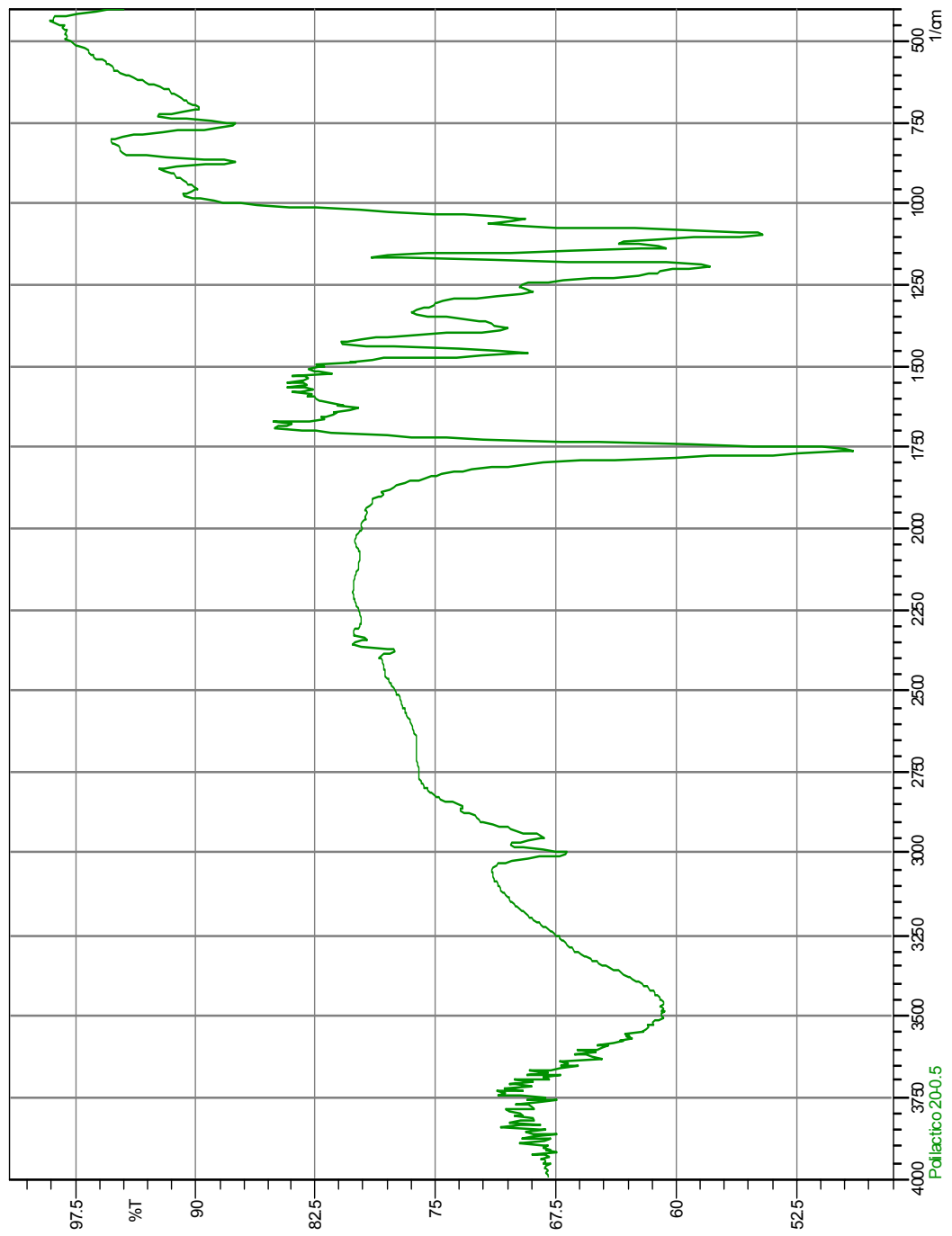
33. SAN ROMÁN, J. COSSIO, F. P. EGUIBURU, J. L. FERNANDEZ, M. J. Ring-opening polymerization of L-lactide initiated by (2-methacryloxy)ethoxyaluminium trialkoxides. *Macromolecules* 32 (25): 8252-8258 (1999)
34. SERNA, L. RODRÍGUEZ, A. ALBÁN, F. Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. *Revista Ingeniería y competitividad. Universidad del Valle. Volumen 5 - No. 1 (2003)*
35. SCHMIDT, E. POLISTINA, R. A. US Patent 3,297,033, 1967.
36. SCHNEIDER, K. US Patent 2,703,316, 1955.
37. SCHWACH, G. COUDANE, J. ENGEL, R. VERT, M. Ring Opening Polymerization of D, L-Lactide in the Presence of Zinc Metal and Zinc Lactate. *Polymer International*. 46: 177-182. (1998)
38. SCHWACH, G. COUDANE, J. ENGEL, R. VERT, M. More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate. *Journal Of Polymer Science Volume 35: 3431-3440 (1997)*
39. SCHWACH, G. COUDANE, J. ENGEL, R. VERT, M. Something new in the field of PLA/GA bioresorbable polymers?. *Journal of controlled release* 53: 85-92 (1998)
40. SCHWACH, G. COUDANE, J. ENGEL, R. VERT, M. Influence of polymerization conditions on the hydrolytic degradation of poly(DL-lactide) polymerized in the presence of stannous octoate or zinc-metal. *Biomaterials*. 23: 993-1002 (2002)
41. SEYMOUR, R. CARRAHER, E. Introducción a la Química de los Polímeros. Editorial Reverté, S.A. Loreto, Barcelona. (1995)
42. SHALABY, S. Synthetic absorbable polyesters. *Biomedical Polymers*. New York: Hanser, 1994: 1-34.
43. SILVER, F. PINS, G. Cell growth on collagen: a review of tissue engineering using scaffolds containing extracellular matrix. *Med Implants* 2:67-80 (1992)
44. YANG, E. K. SEO, Y. K. YOUN, H. LEE, D. PARK, S. Tissue engineered artificial skin composed of dermis and epidermis. *Artif. Organs* 24:7-17 (2000)
45. YOSHIMITSU and OKAZAKI. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, *Biomaterials*, 2004
46. [http://www.eis.uva.es/medicina/polimeros\\_biodegradables.htm](http://www.eis.uva.es/medicina/polimeros_biodegradables.htm)

## **ANEXOS**

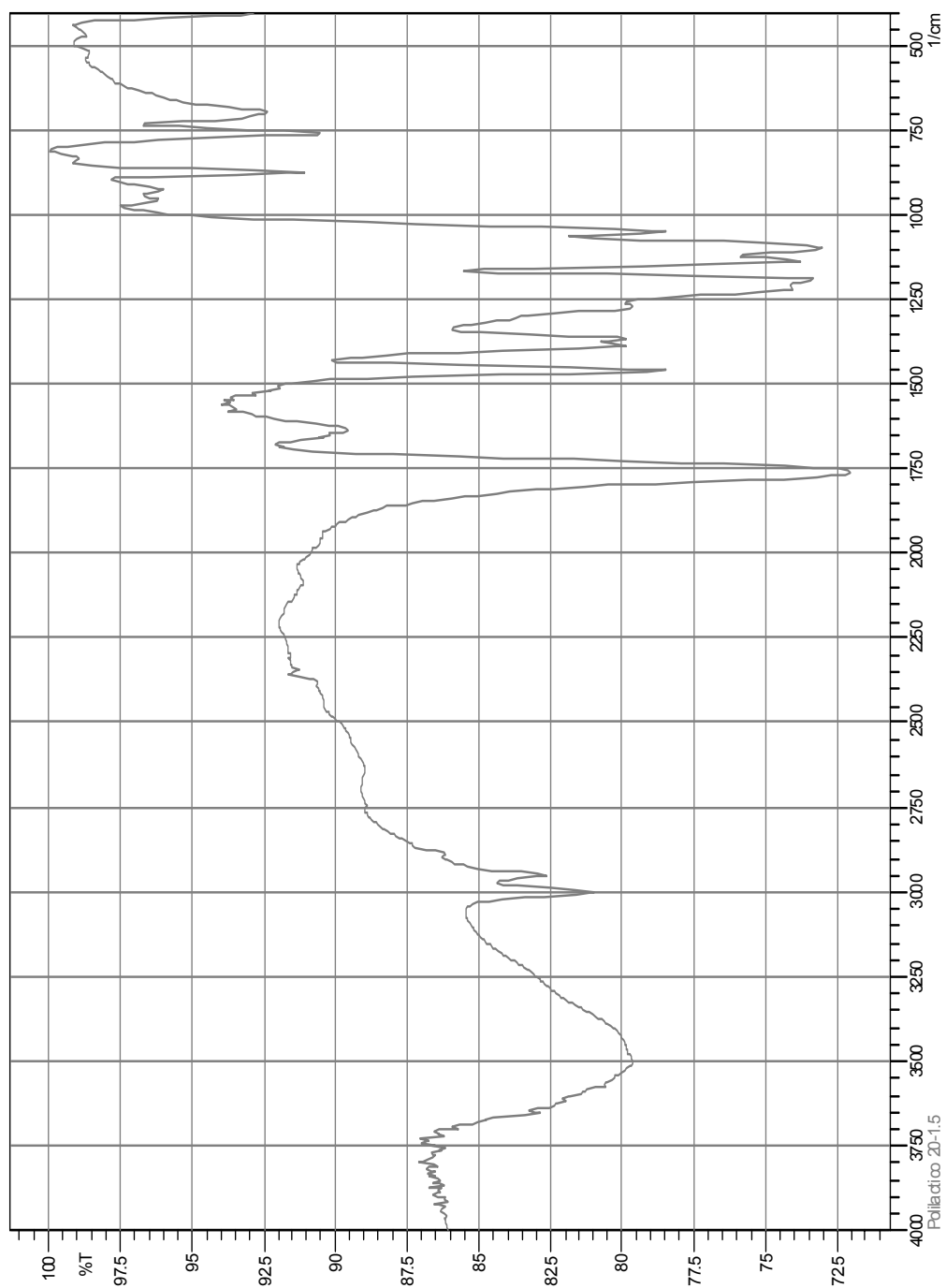
**ANEXO A**  
**ESPECTROS INFRARROJOS REALIZADOS**



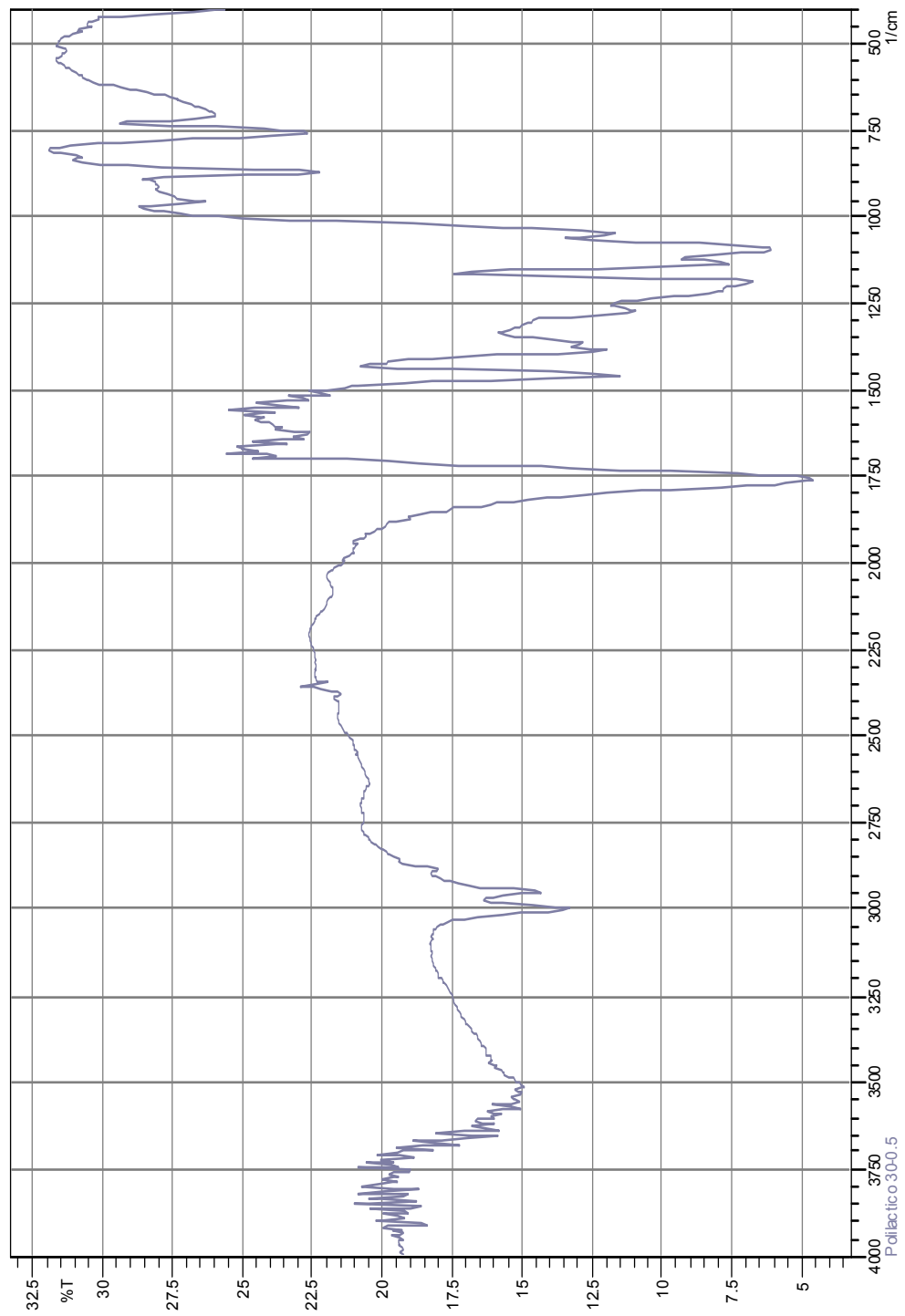
**Figura A1.** Espectro FTIR del ácido poli (L-láctico) preliminar



**Figura A2.** Espectro FTIR del ácido poli (L-láctico), 20horas-0.5%Zn



**Figura A3.** Espectro FTIR del ácido poli (L-láctico), 20horas-1.5%Zn



**Figura A4.** Espectro FTIR del ácido poli (L-láctico), 30horas-0.5%Zn

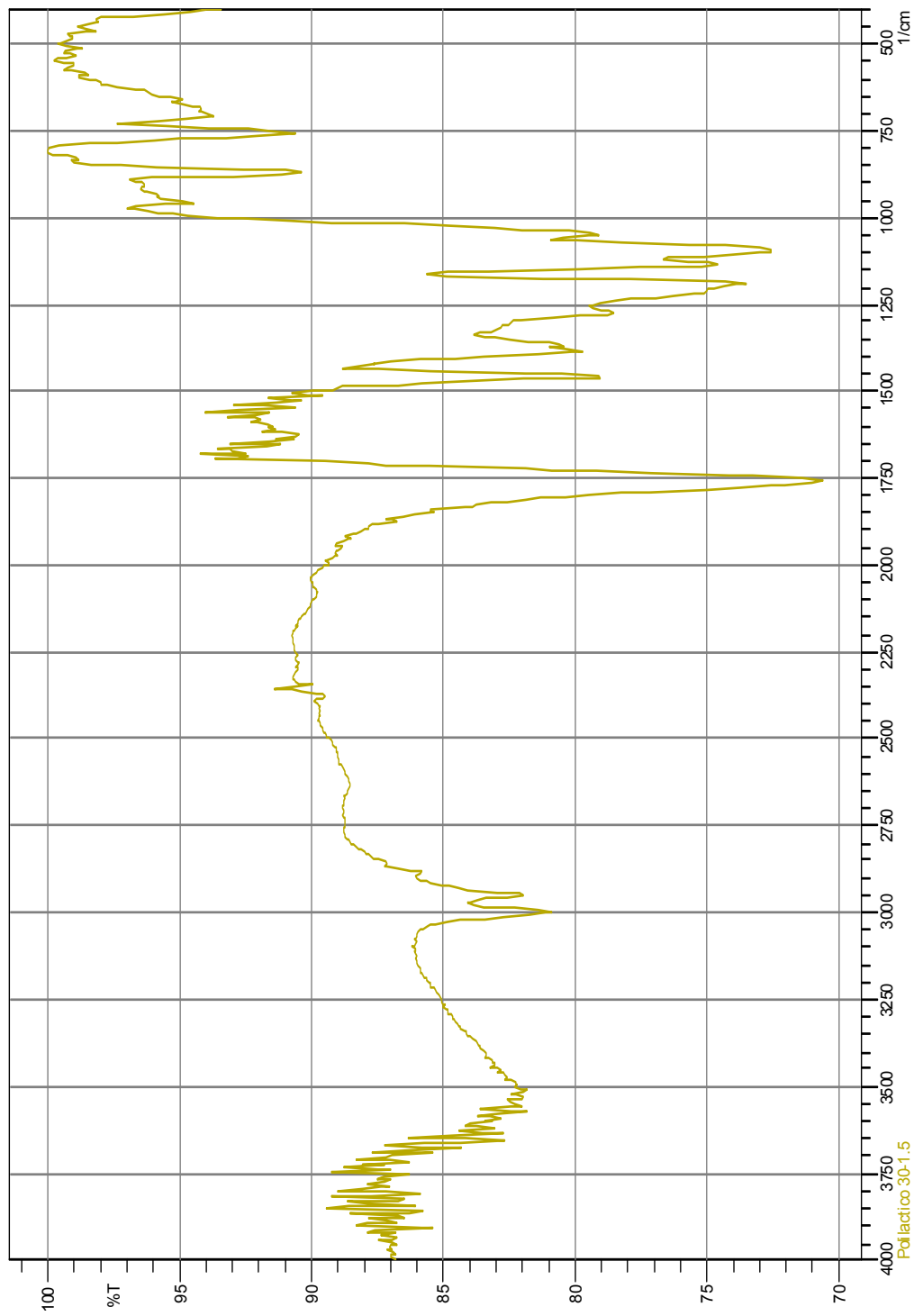
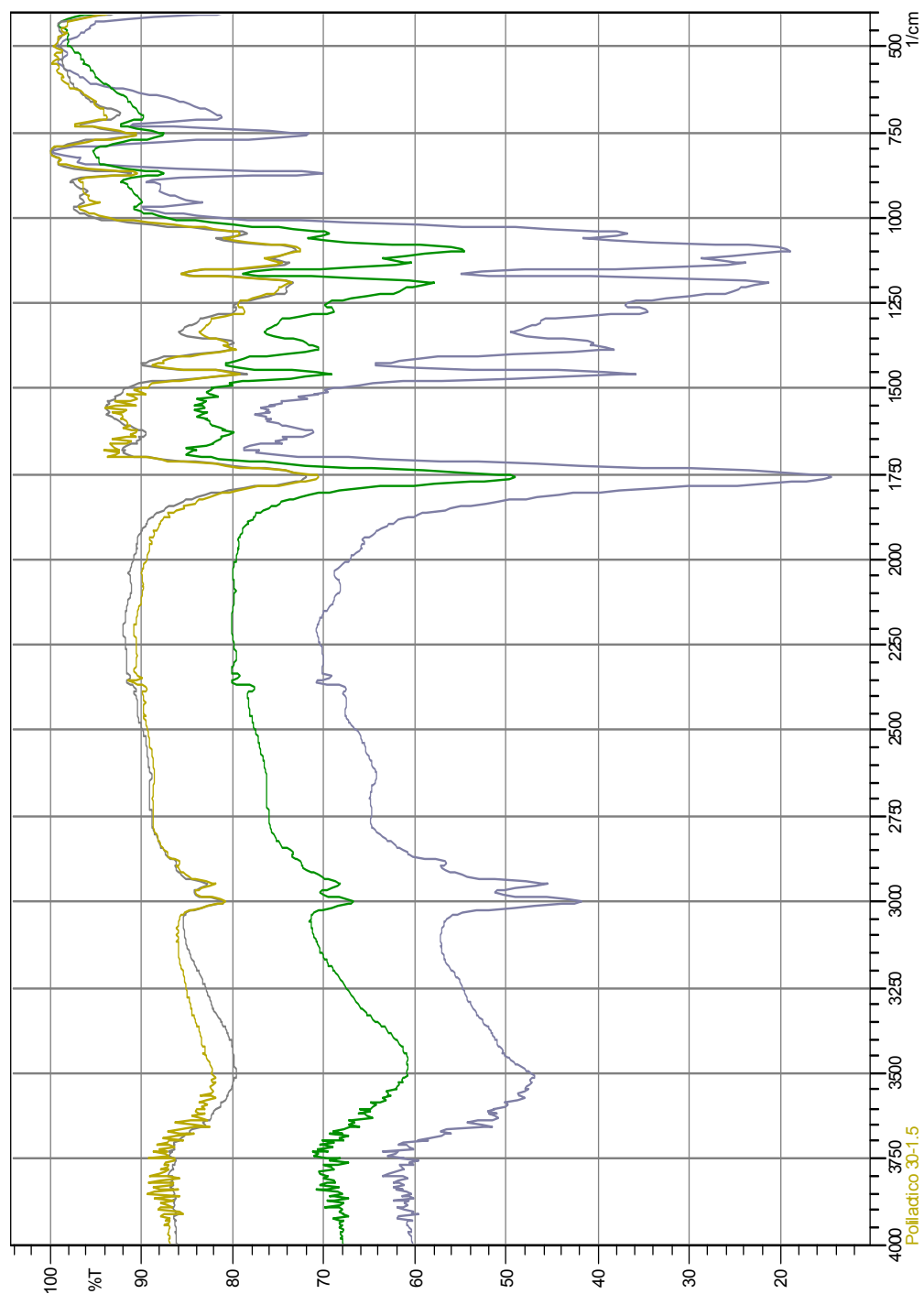
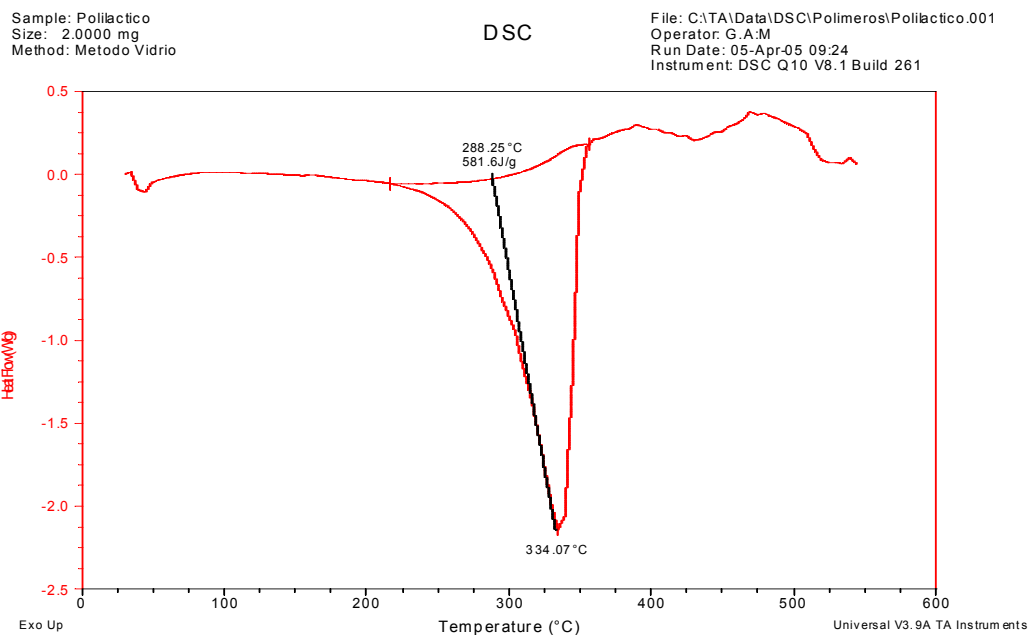


Figura A5. Espectro FTIR del ácido poli (L-láctico), 30horas-1.5%Zn

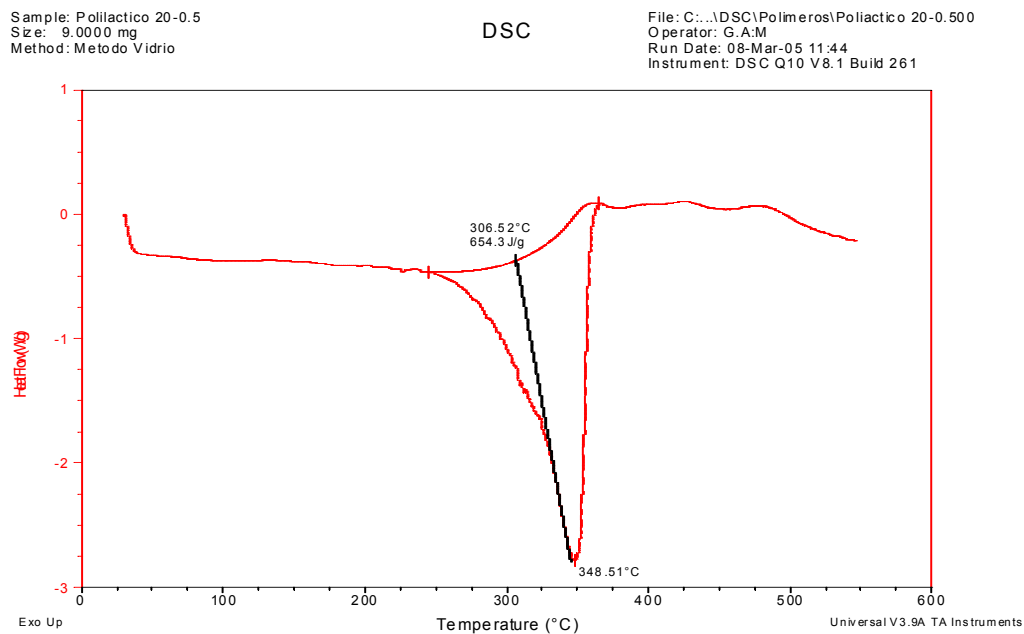


**Figura A6.** Comparación espectros FTIR del ácido poli (L-láctico)

**ANEXO B**  
**ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DSC**



**Figura B1.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de ácido Poli (L-láctico).

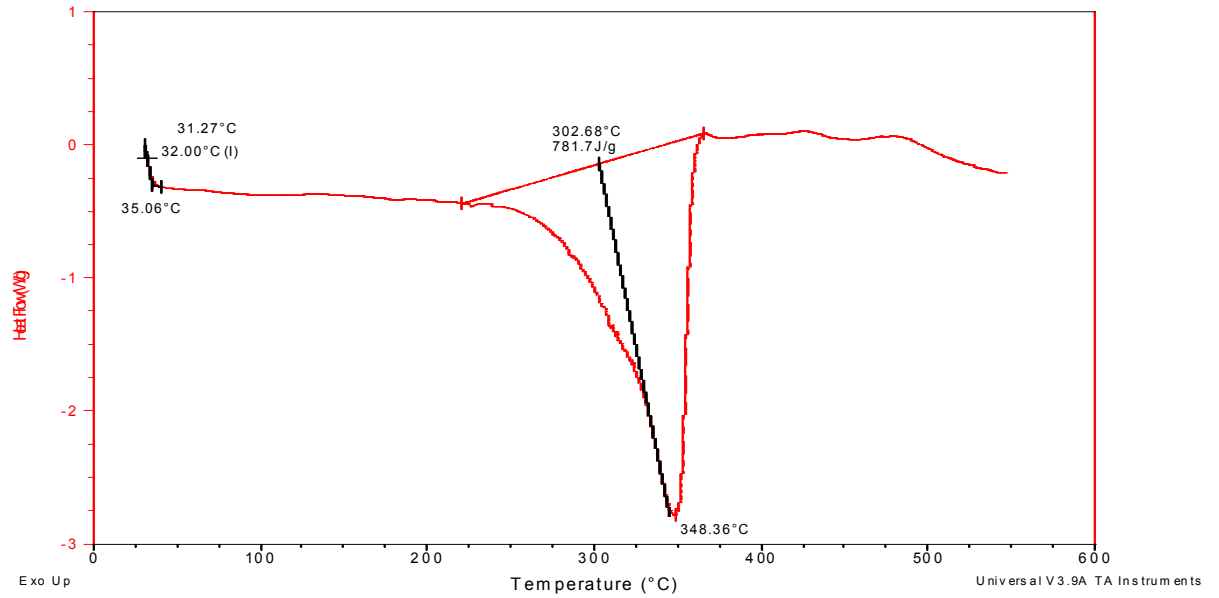


**Figura B2.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de ácido Poli (L-láctico). 20 horas, 0.5%Zn

Sample: Polilactico 20-0.5  
Size: 9.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

DSC

File: C:\DSC\Polimeros\Polilactico 20-0.500  
Operator: G.A:M  
Run Date: 08-Mar-05 11:44  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



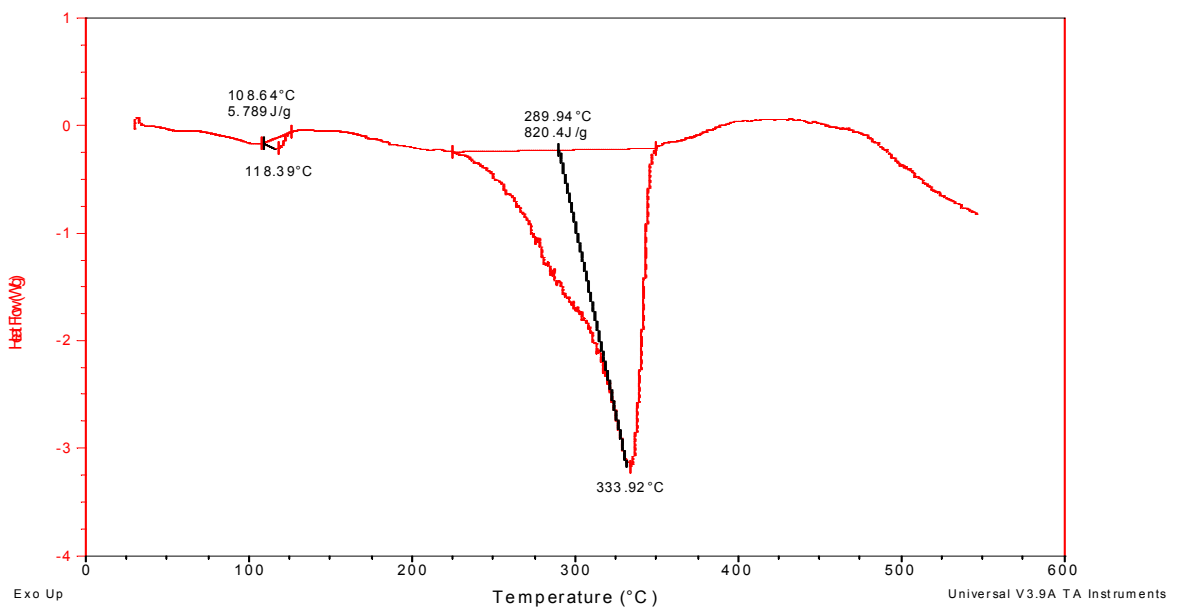
**Figura B3.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de ácido Poli (L-láctico) 20 horas-0.5%Zn

**Figura B4.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de ácido Poli (L-láctico). 20 horas, 1.5%Zn

Sample: polilactico 20-1.50  
Size: 3.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

DSC

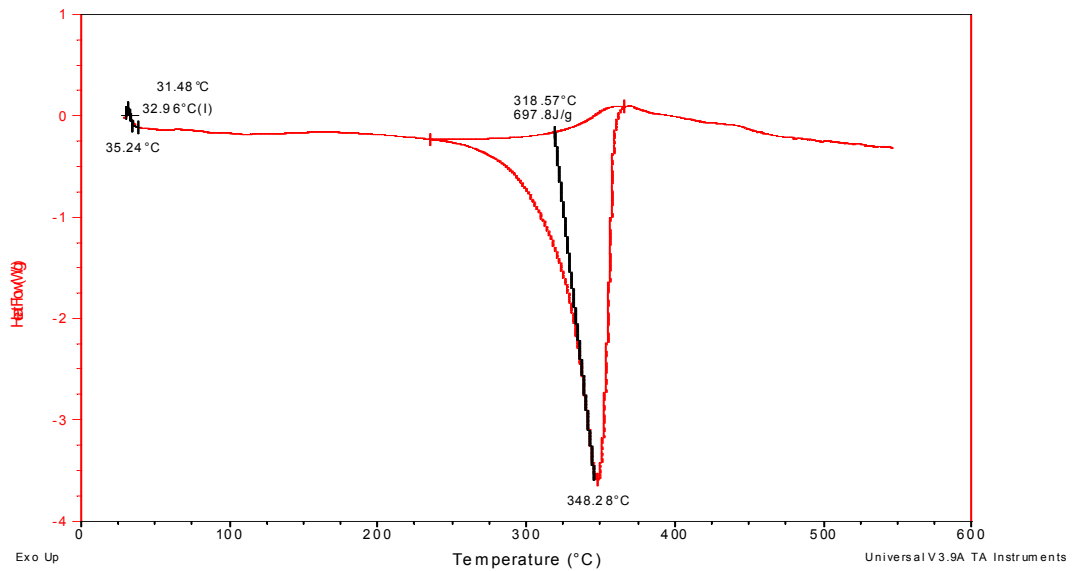
File: C:\DSC\Polimeros\Polilactico 20-1.501  
Operator: G.A:M  
Run Date: 04-Mar-05 11:10  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Polilactico 30-0.5  
Size: 8.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

DSC

File: C:\DSC\Polimeros\Polilactico 30-0.500  
Operator: G.A:M  
Run Date: 08-Mar-05 08:46  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

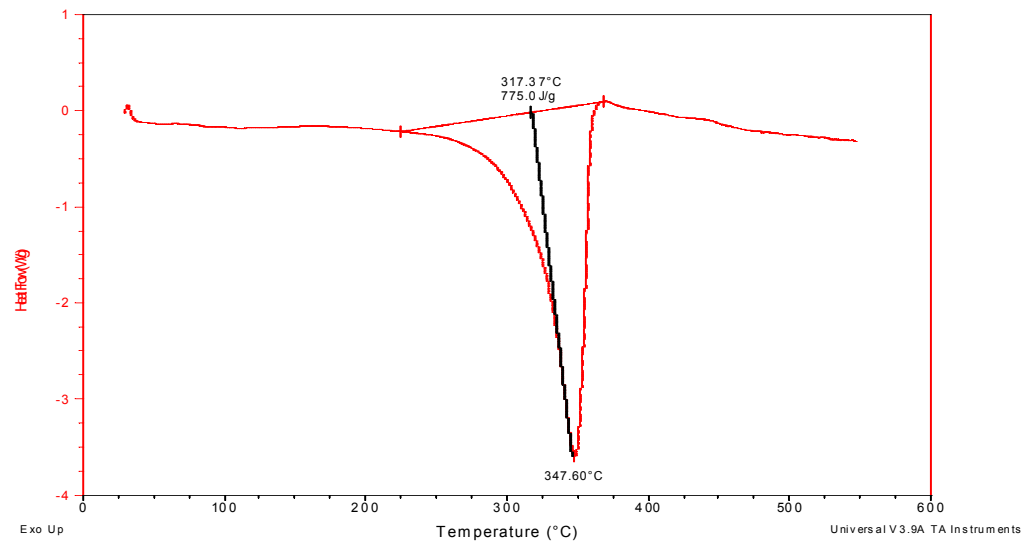


**Figura B5.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de ácido Poli (L-láctico). 30

Sample: Polilactico 30-0.5  
Size: 8.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

DSC

File: C:\DSC\Polimeros\Polilactico 30-0.500  
Operator: G.A:M  
Run Date: 08-Mar-05 08:46  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



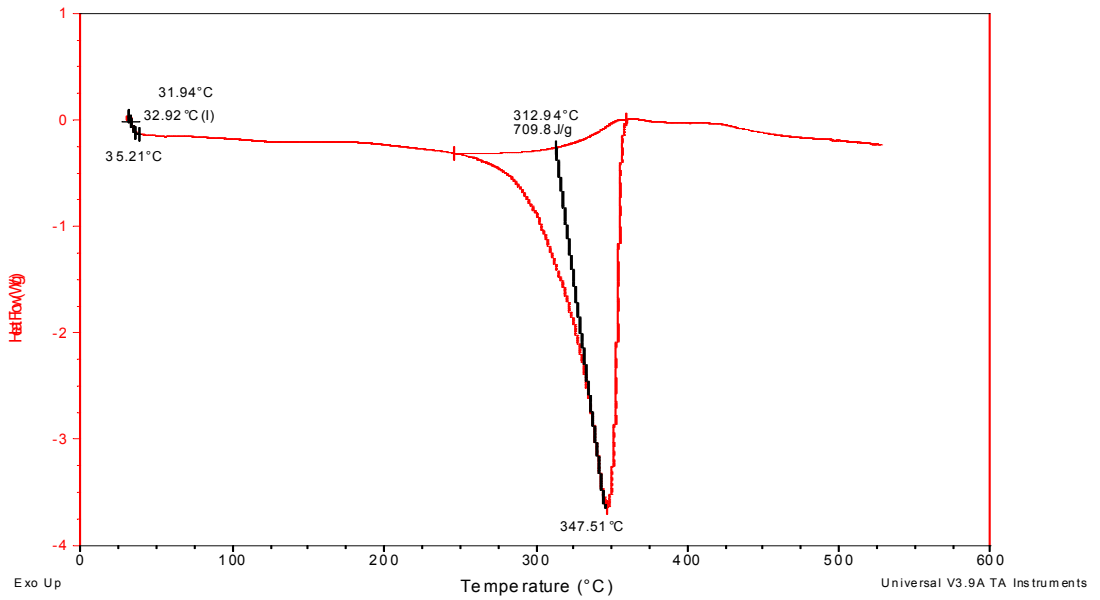
h

**Figura B6.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de ácido Poli (L-láctico). 30 horas, 0.5%Zn

Sample: Poliláctico 30-1.5  
Size: 6.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

DSC

File: C:\DSC\Polimeros\Poliláctico 30-1.500  
Operator: G.A.M  
Run Date: 07-Mar-05 17:59  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

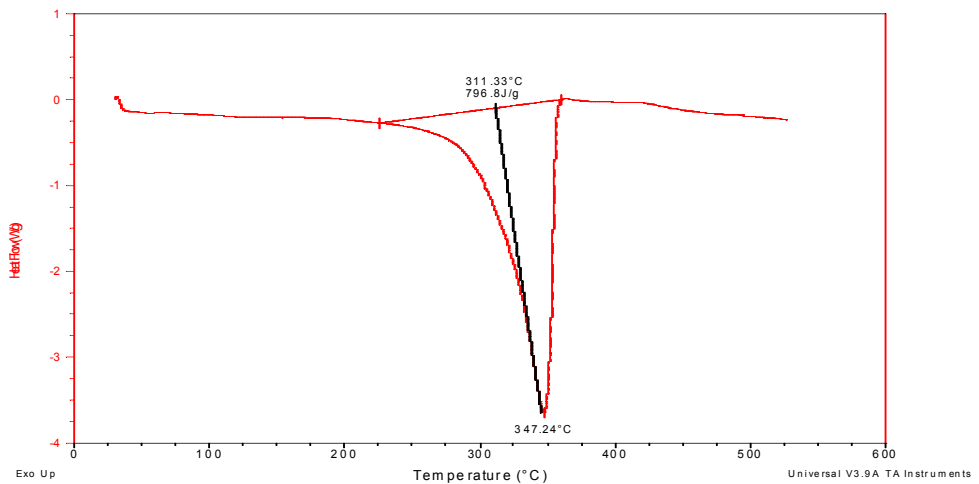


**Figura B7.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de ácido Poli (L-láctico). 30 horas, 1.5%Zn

Sample: Poliláctico 30-1.5  
Size: 6.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio

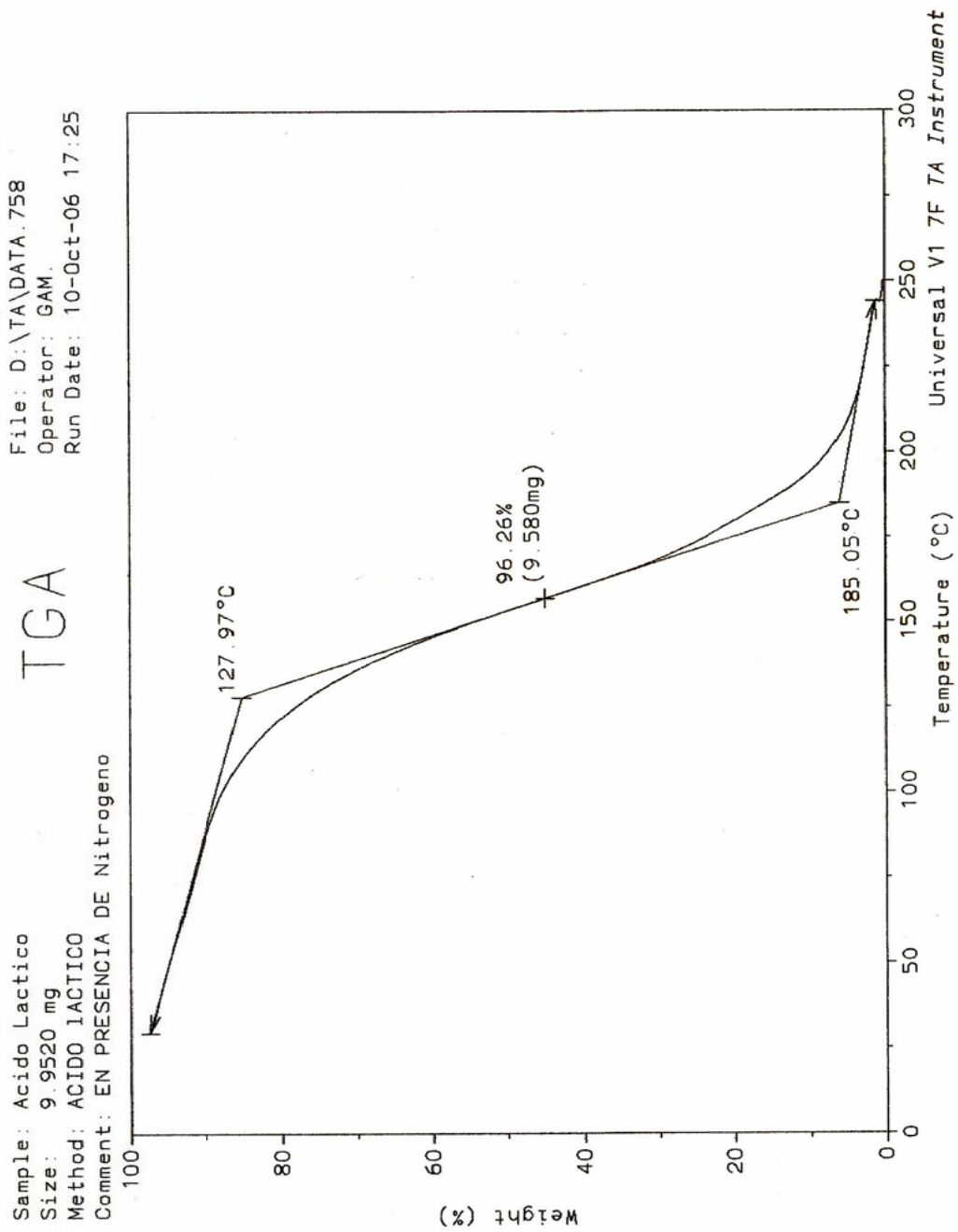
DSC

File: C:\DSC\Polimeros\Poliláctico 30-1.500  
Operator: G.A.M  
Run Date: 07-Mar-05 17:59  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

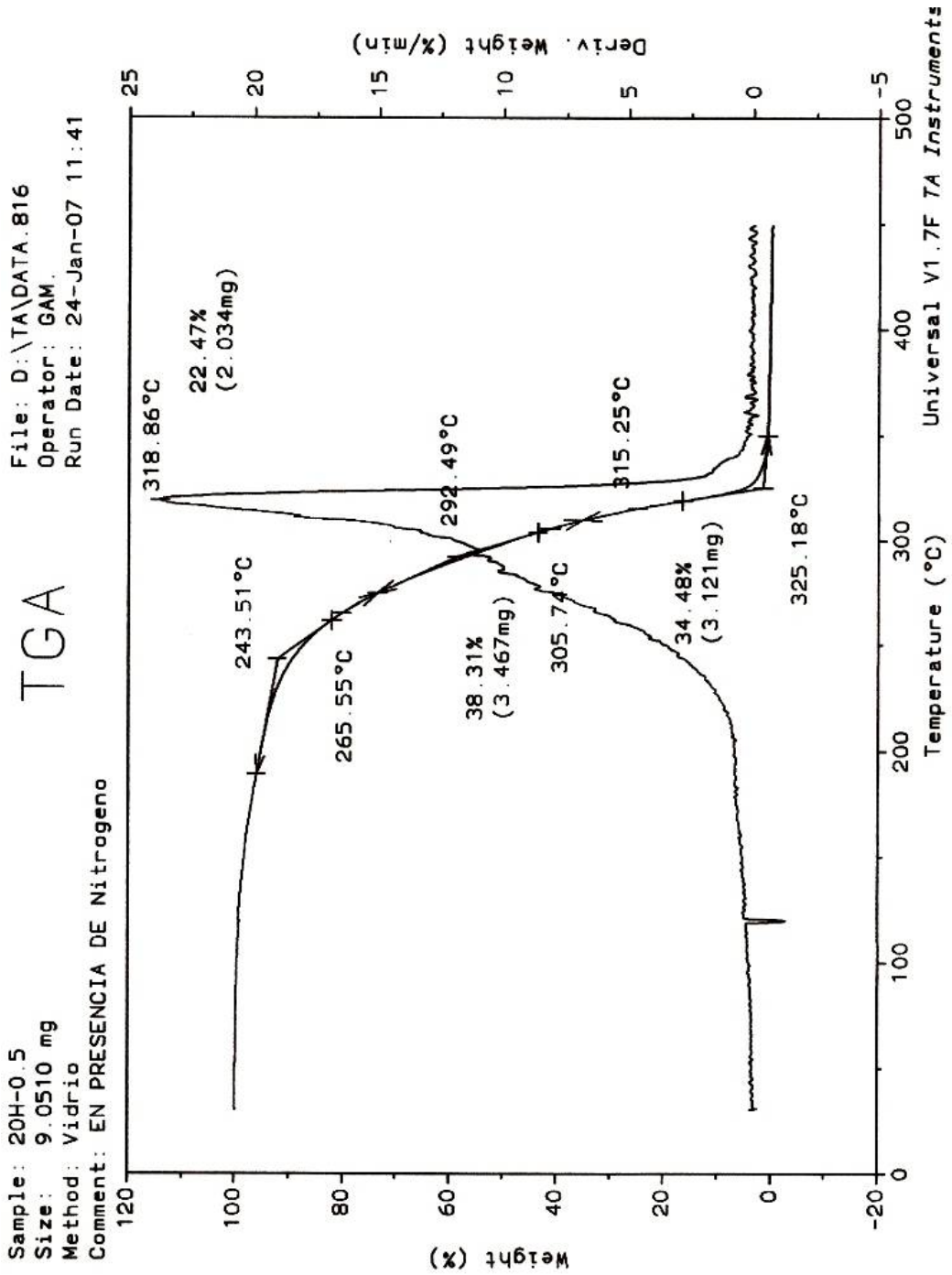


**Figura B8.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de ácido Poli (L-láctico). 30 horas, 1.5%Zn

**ANEXO C**  
**ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO TGA**

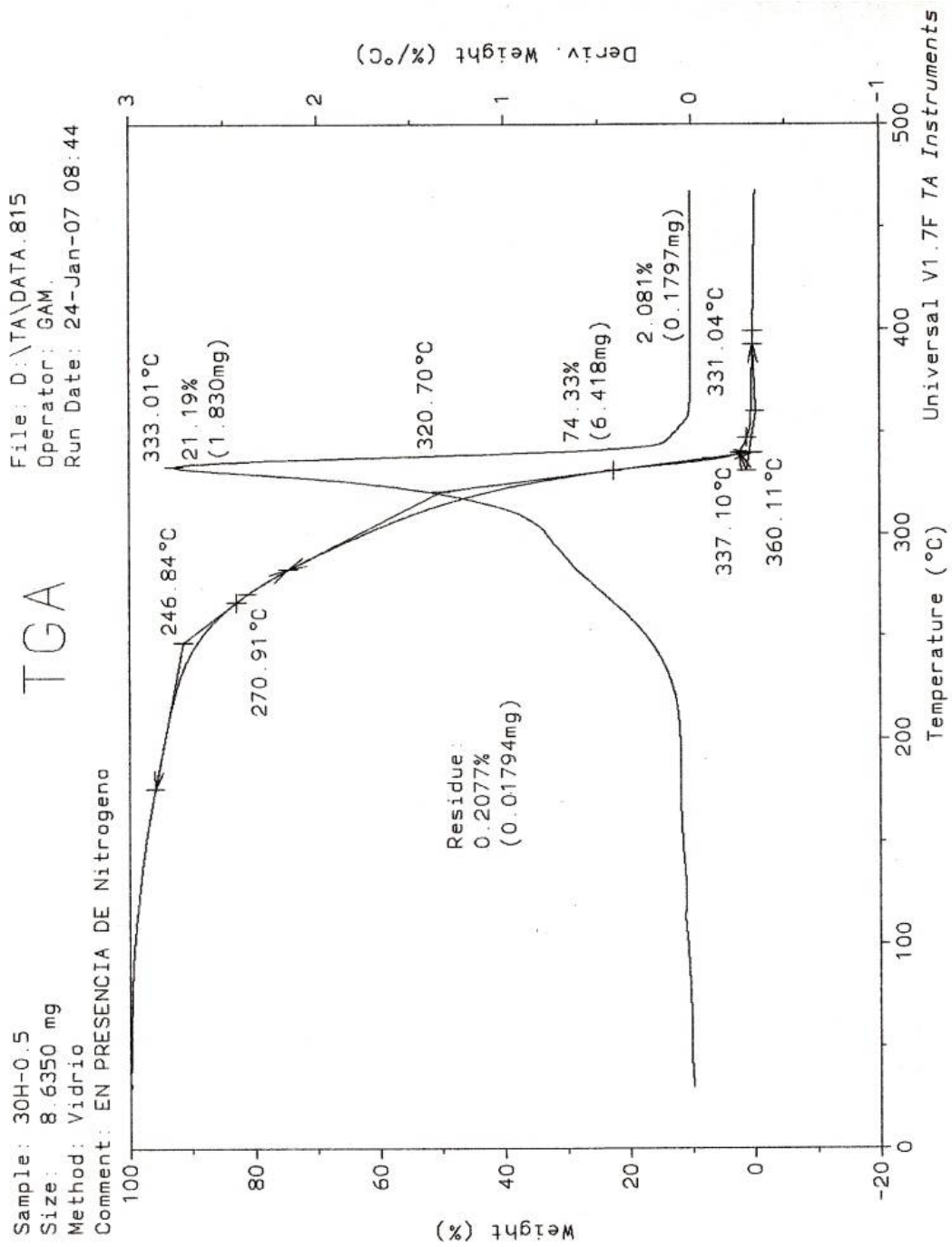


**Figura C1.** Termograma TGA del ácido (L-láctico).

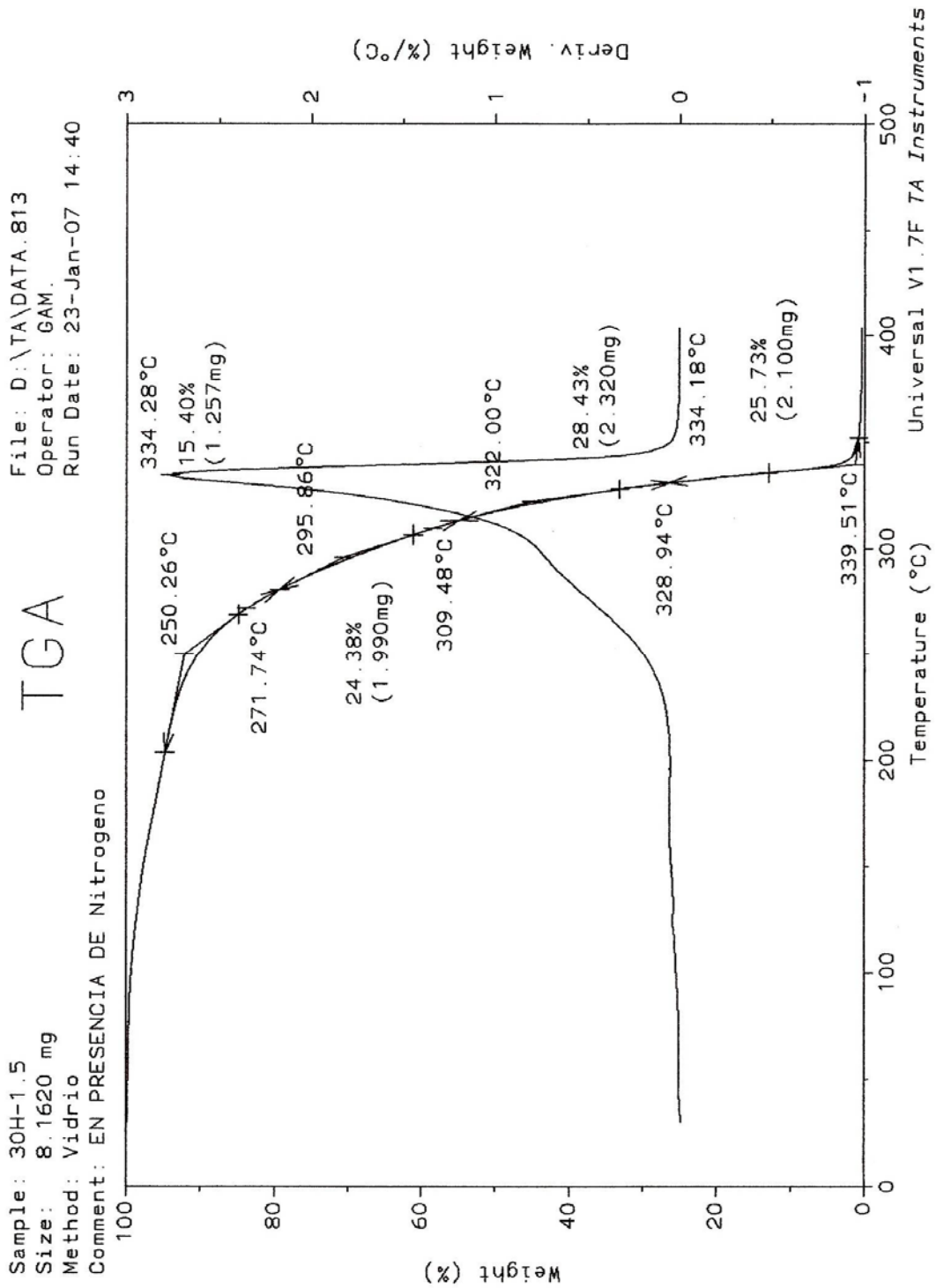


**Figura C2.** Termograma TGA del ácido poli (L-láctico). 20horas, 05.%Zn

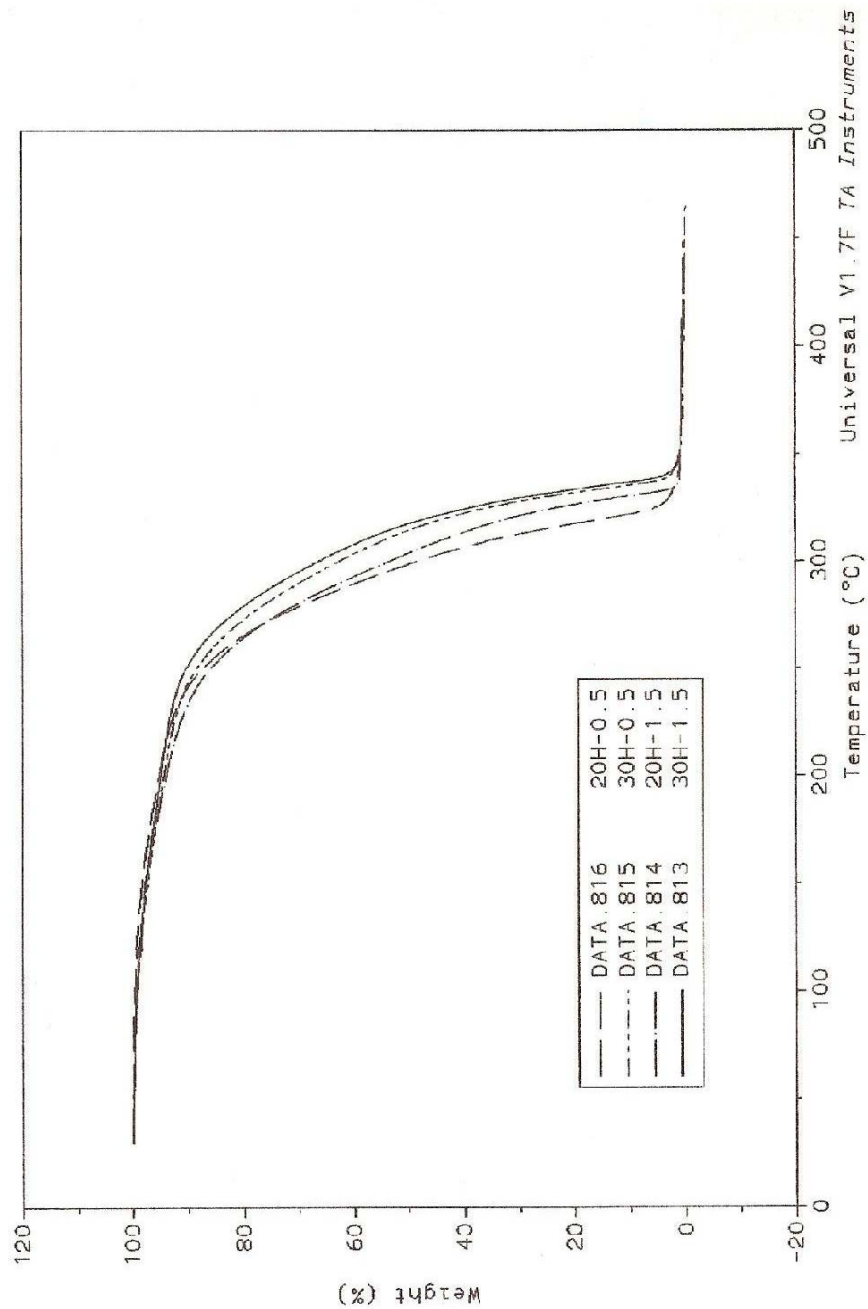




**Figura C4.** Termograma TGA del ácido poli (L-láctico). 30horas, 0.5%Zn



**Figura C5.** Termograma TGA del ácido poli (L-láctico). 30horas, 1.5%Zn



**Figura C4.** Termogramas comparativos TGA de las muestras de ácido poli (L-láctico) obtenido.

**ANEXO D**  
**ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS**

<b>VARIABLES</b>	<b>-</b>	<b>o</b>	<b>+</b>
Voltaje (V)	100	200	300
Tiempo (min)	4	8	12
Temperatura (°C)	25	33	40
Agitación (rpm)	0	200	400
Polímero (horas-%zn)	20-1.5	30-0.5	30-1.5

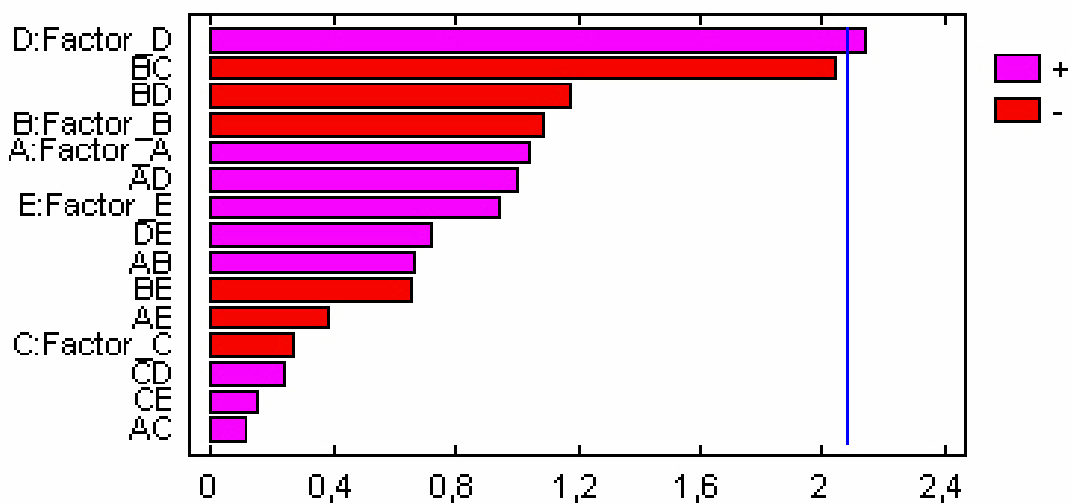
**Tabla D1.** Variables utilizadas en la electrodeposición para las pruebas finales

<b>VARIABLES</b>	<b>-</b>	<b>o</b>	<b>+</b>
Tiempo (horas)	20	25	30
Concentración de catalizador (% en peso de Zn <sup>++</sup> )	0.5	1	1.5

**Tabla D2.** Variables utilizadas en la policondensación para las pruebas finales

Probeta	Voltaje (V)	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Agitación (rpm)	Polímero (h - %Zn)	Ganancia peso (mg)
1	300	4	25	0	20, 1,5	2,44
2	100	12	25	0	20, 1,5	2,96
3	100	4	25	0	20, 1,5	3,88
4	300	12	25	0	20, 1,5	3,33
5	300	12	25	400	20, 1,5	2,53
6	300	4	25	400	20, 1,5	3,16
7	100	12	25	400	20, 1,5	2,3
8	100	4	25	400	20 1,5	2,84
9	100	12	40	400	20 1,5	3,42
10	300	12	40	400	20 1,5	2,27
11	100	4	40	400	20, 1,5	4,4
12	300	4	40	400	20, 1,5	3,35
13	300	4	33	0	20, 1,5	2,06
14	100	4	33	0	20, 1,5	2,86
15	300	12	33	0	20, 1,5	4,5
16	100	12	33	0	20, 1,5	2,95
17	200	8	40	200	30, 0,5	3
18	200	8	40	200	30, 0,5	2,98
19	200	8	40	200	30, 0,5	2,65
20	200	8	40	200	30, 0,5	2,47
21	100	4	25	0	30, 1,5	5,19
22	300	12	25	0	30, 1,5	4
23	300	4	25	0	30, 1,5	3,8
24	100	12	25	0	30, 1,5	4,81
25	100	12	25	400	30, 1,5	6,74
26	300	4	25	400	30, 1,5	3,6
27	300	12	25	400	30, 1,5	4,55
28	100	4	25	400	30, 1,5	5,79
29	300	4	40	0	30, 1,5	3,81
30	100	12	40	0	30, 1,5	5,37
31	300	12	40	0	30, 1,5	4,72
32	100	4	40	0	30, 1,5	3,64
33	300	12	40	400	30, 1,5	4,73
34	100	12	40	400	30, 1,5	6,18
35	300	4	40	400	30, 1,5	3,81
36	100	4	40	400	30, 1,5	4,6

**Tabla D3.** Datos del diseño de experimentos pruebas finales y valores de la variable de respuesta.

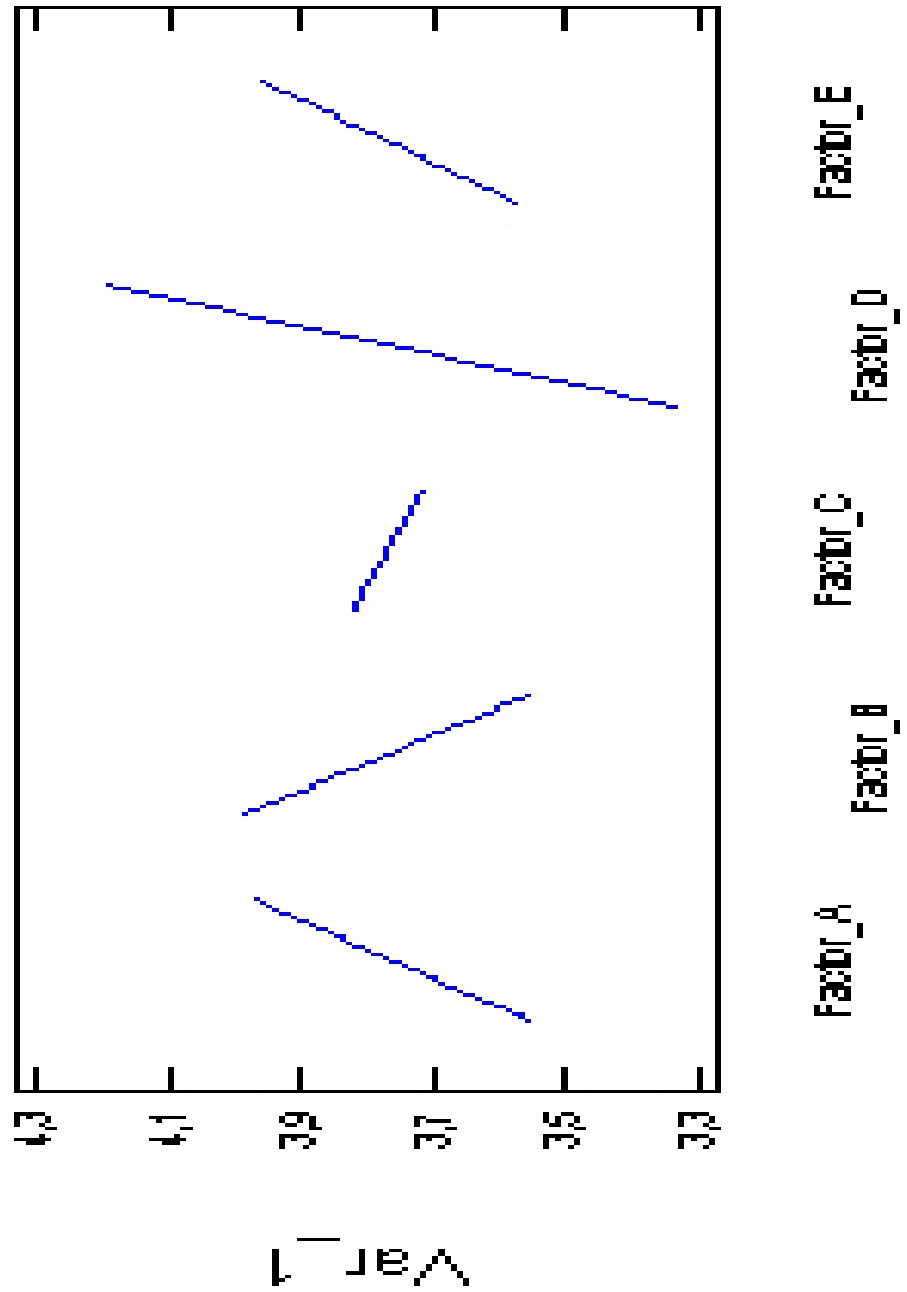


**Figura D1.** Gráfico de paretos estandarizados para la Variable Respuesta (ganancia de peso (mg)).

<b>A</b>	VOLTAJE
<b>B</b>	TIEMPO
<b>C</b>	TEMPERATURA
<b>D</b>	AGITACIÓN
<b>E</b>	POLÍMERO

**TABLA D4.** Variables utilizadas en el Diseño de Experimentos

Figura D2. Gráfico de la interacción para la variable de respuesta 1.



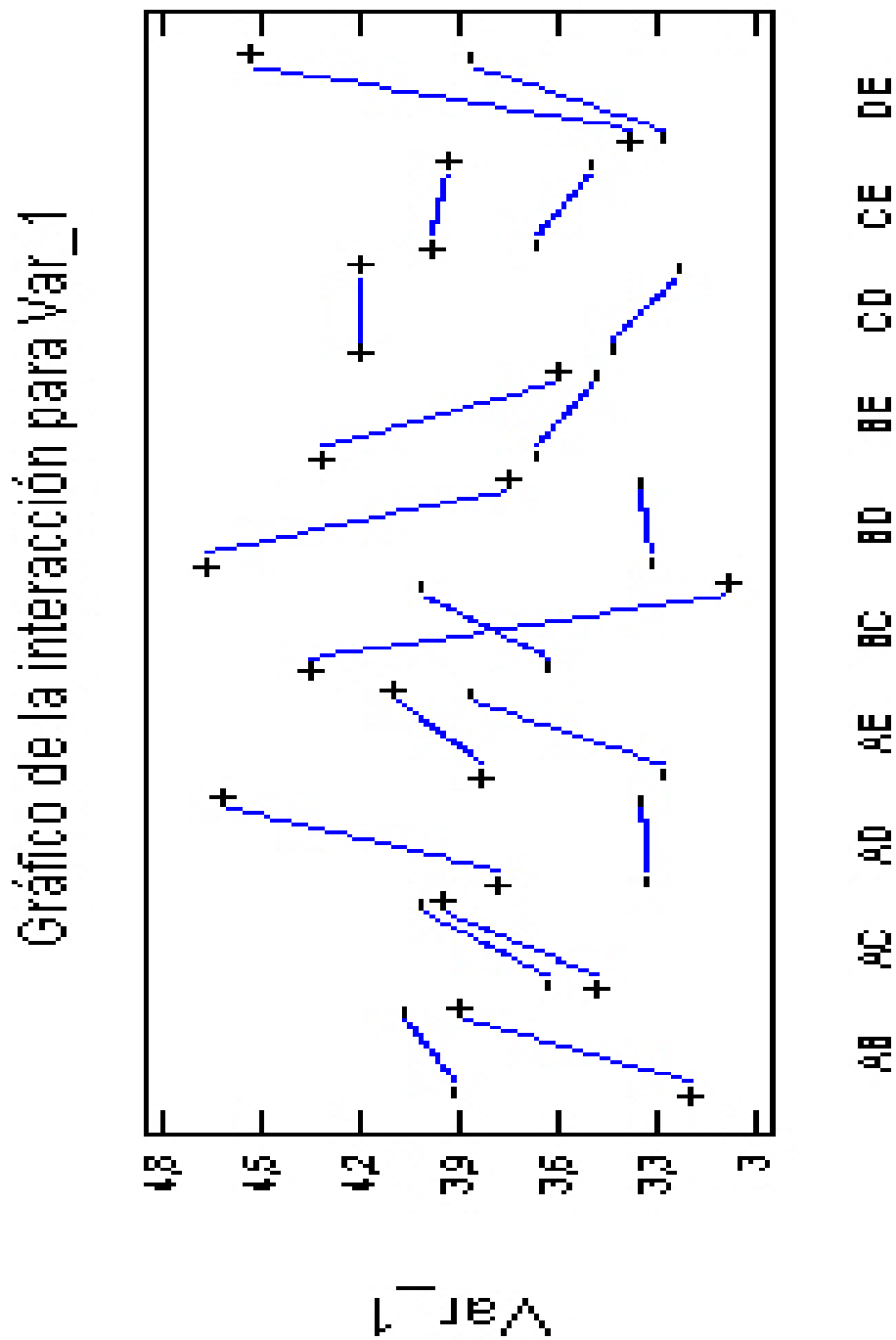
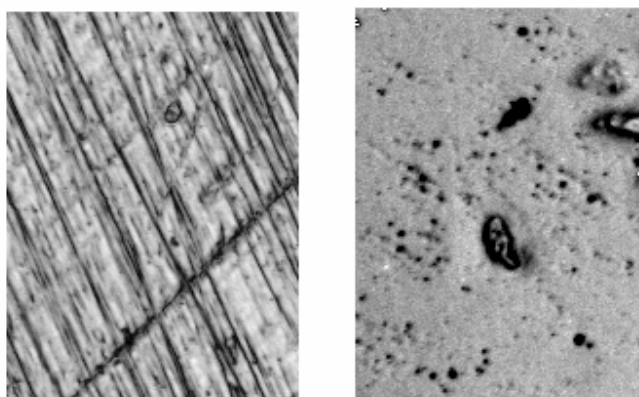


Figura D3. Gráfico de efectos principales para la Variable de respuesta 1.

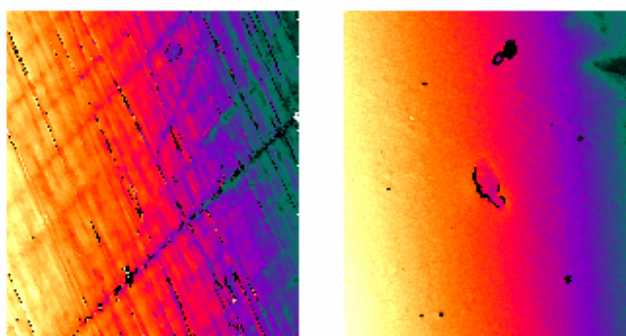
**ANEXO E**  
**ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ÓPTICA**



(a)

(b)

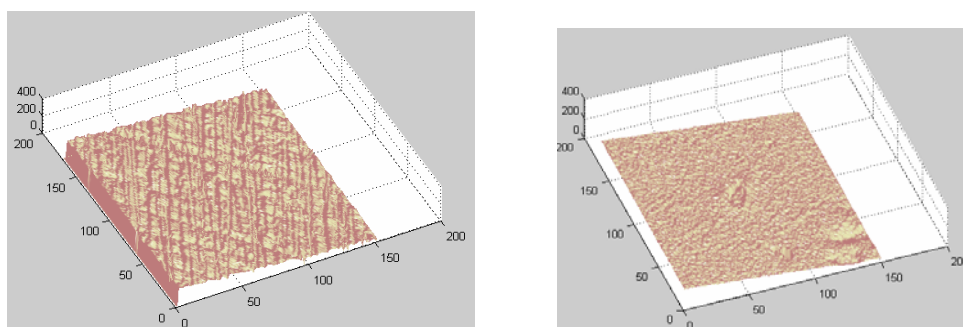
**Figura E1.** Comparación de la textura superficie de la probeta de Ti6Al4V # 22. (a) Textura antes de la electrodeposición (b) Textura después de la electrodeposición



(a)

(b)

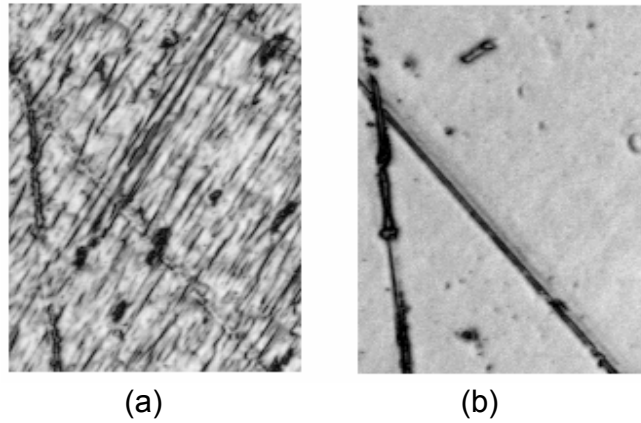
**Figura E2.** Comparación de la topografía superficie de la probeta # 22. (a) Topografía antes de la electrodeposición. (b) Topografía después de la electrodeposición



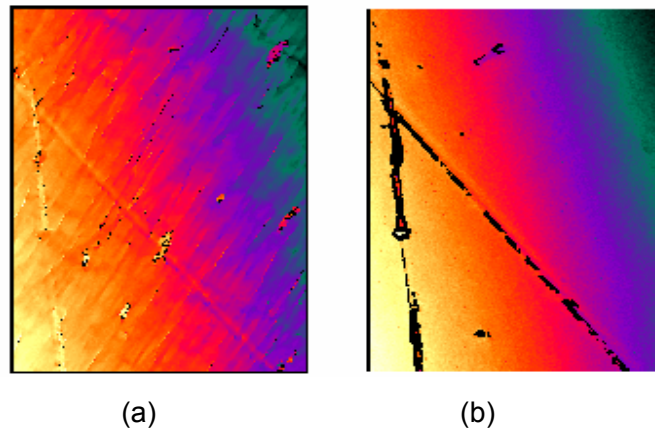
(a)

(b)

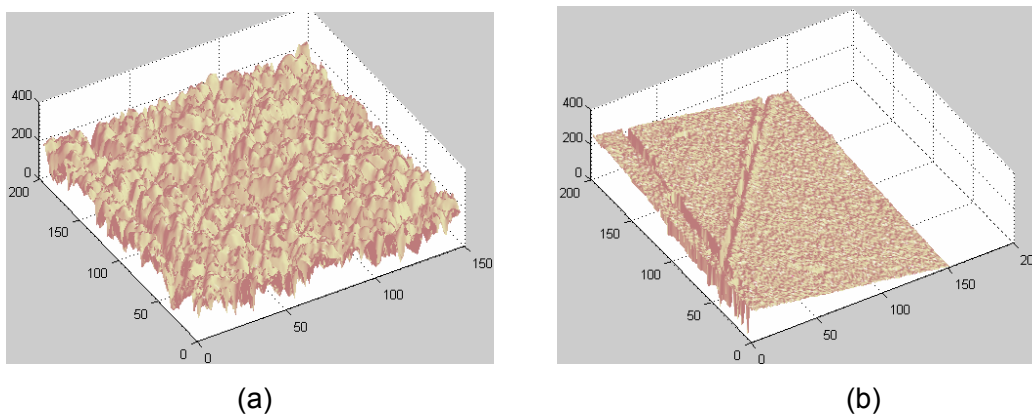
**Figura E3.** Comparación de la topografía 3D de la superficie de la probeta # 22. (a) Topografía 3D antes de la electrodeposición. (b) Topografía 3D de la película de recubrimiento polimérico.



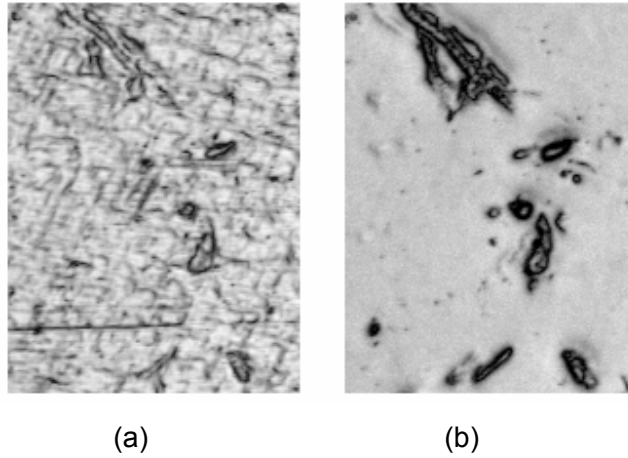
**Figura E4.** Comparación de la textura superficie de la probeta de Ti6Al4V # 26. (a) Textura antes de la electrodeposición (b) Textura después de la electrodeposición.



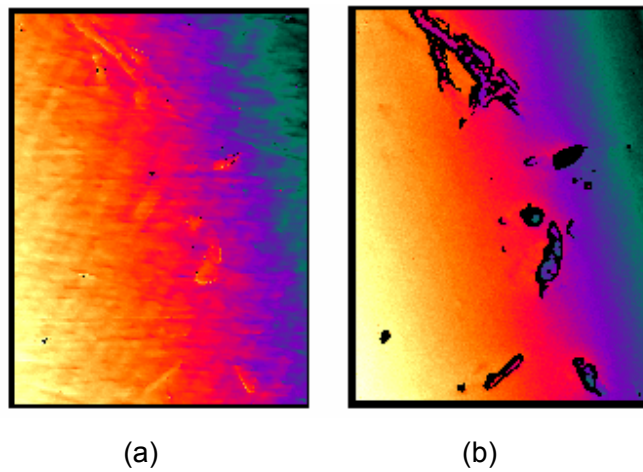
**Figura E5.** Comparación de la topografía superficie de la probeta # 26. (a) Topografía antes de la electrodeposición. (b) Topografía después de la electrodeposición



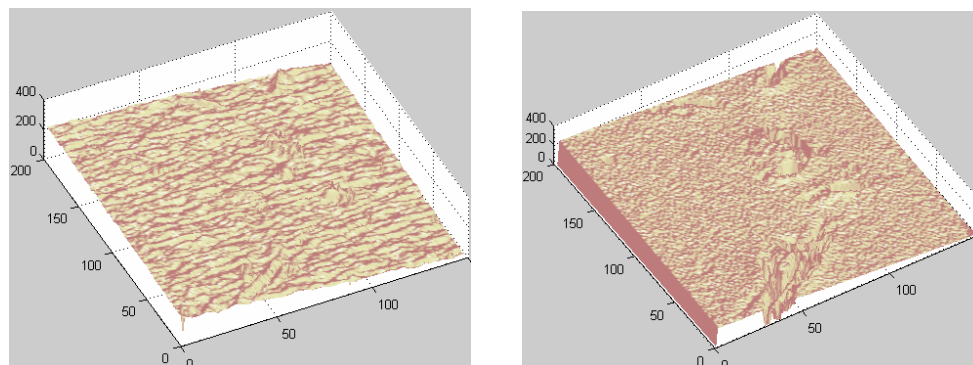
**Figura E6.** Comparación de la topografía 3D de la superficie de la probeta # 26. (a) Topografía 3D del soporte. (b) Topografía 3D de la película de recubrimiento polimérico.



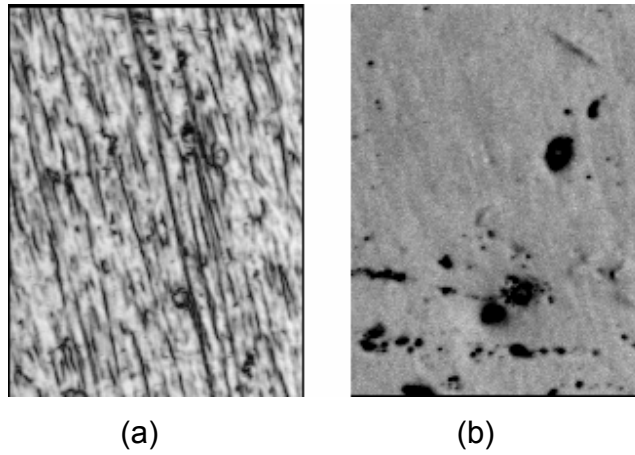
**Figura E7.** Comparación de la textura superficie de la probeta de Ti6Al4V # 27. (a) Textura antes de la electrodeposición (b) Textura después de la electrodeposición.



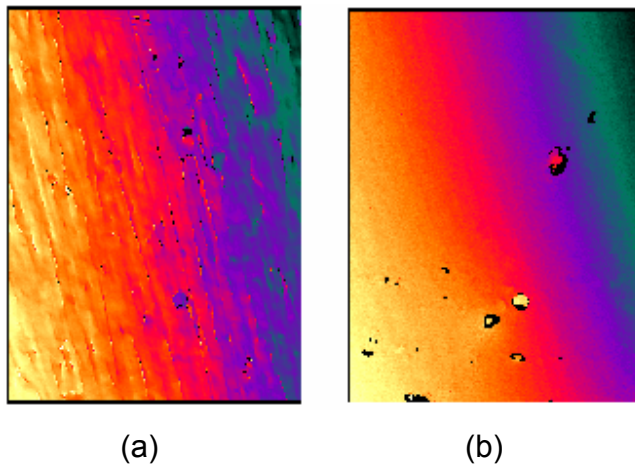
**Figura E8.** Comparación de la topografía superficie de la probeta # 27. (a) Topografía antes de la electrodeposición. (b) Topografía después de la electrodeposición



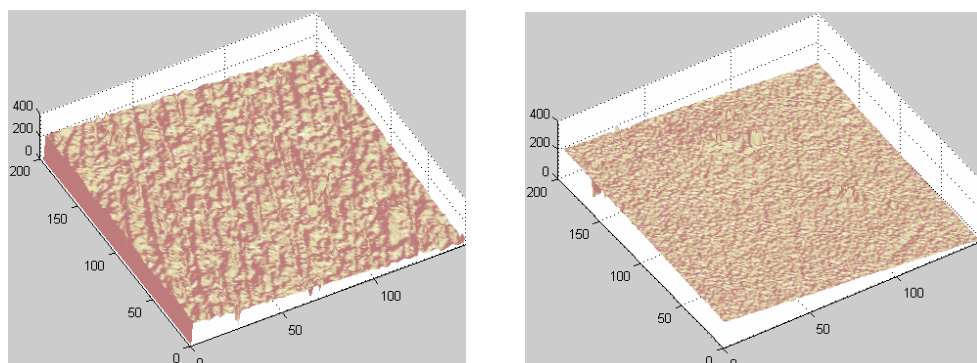
**Figura E9.** Comparación de la topografía 3D de la superficie de la probeta # 27. (a) Topografía 3D del soporte. (b) Topografía 3D de la película de recubrimiento polimérico.



**Figura E10.** Comparación de la textura superficie de la probeta de Ti6Al4V # 28. (a) Textura antes de la electrodeposición (b) Textura después de la electrodeposición.



**Figura E11.** Comparación de la topografía superficie de la probeta # 28. (a) Topografía antes de la electrodeposición. (b) Topografía después de la electrodeposición



**Figura E12.** Comparación de la topografía 3D de la superficie de la probeta # 28. (a) Topografía 3D del soporte. (b) Topografía 3D de la película de recubrimiento polimérico.

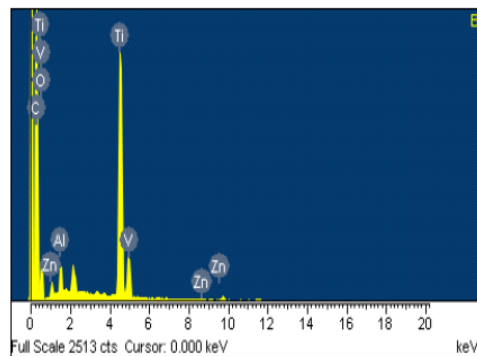
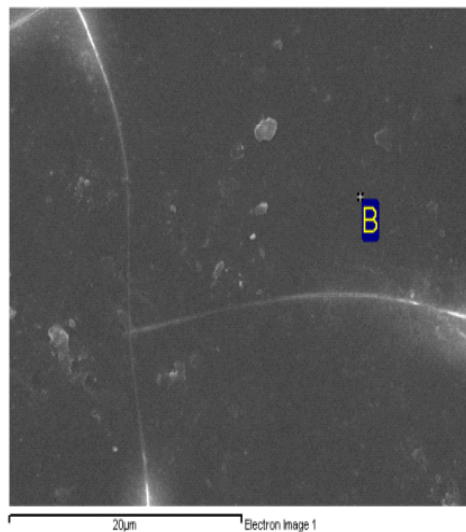
**ANEXO F.**  
**MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS)**

Spectrum processing:  
 Peaks possibly omitted: 2.135, 2.640, 3.320, 11.444 keV

Processing option: All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 4

Standard:  
 C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM  
 V V 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Zn Zn 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight %	Atomic %	
C K	50.47	68.58	
O K	21.03	21.45	
Al K	1.13	0.68	
Ti K	26.07	8.88	
V K	1.12	0.36	
Zn K	0.18	0.05	
Totals	100.00		



Comment:

**ANEXO G.**

**DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DEL ÁCIDO POLI (L-LÁCTICO)  
OBTENIDO**

20 horas, 1.5% Zn

	Masa (g)	Volumen inicial (ml)	Volumen final (ml)	Volumen (ml)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
1	0.48378	5	5.4	0.4	1.20945
2	0.12974	5	5.1	0.1	1.2974
3	0.26403	5	5.2	0.2	1.32015
				Densidad promedio:	1.2756667
				Temperatura:	25°C

30 horas, 0.5% Zn

	Masa (g)	Volumen inicial (ml)	Volumen final (ml)	Volumen (ml)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
1	0.18543	5	5.18	0.18	1.03016
2	0.20319	5	5.2	0.2	1.01595
3	0.17940	5	5.15	0.15	1.196
				Densidad promedio:	1.080703
				Temperatura:	25°C

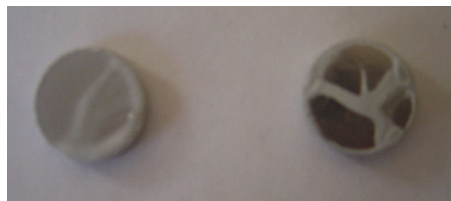
30 horas, 1.5% Zn

	Masa (g)	Volumen inicial (ml)	Volumen final (ml)	Volumen (ml)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
1	0.29091	5	5.3	0.3	0.96970
2	0.13309	5	5.19	0.19	0.70047
3	0.50333	5	5.42	0.42	1.19840
				Densidad promedio:	0.95619
				Temperatura:	25°C

**ANEXO H.  
FOTOGRAFÍAS DE LAS MUESTRAS DE PLLA DESPUÉS DEL ATAQUE  
QUÍMICO.**



H1. Muestras sumergidas en las soluciones



H2. Recubrimientos luego de 1 semana de ataque



H3. Superficie e interior de muestras poliméricas expuestas.

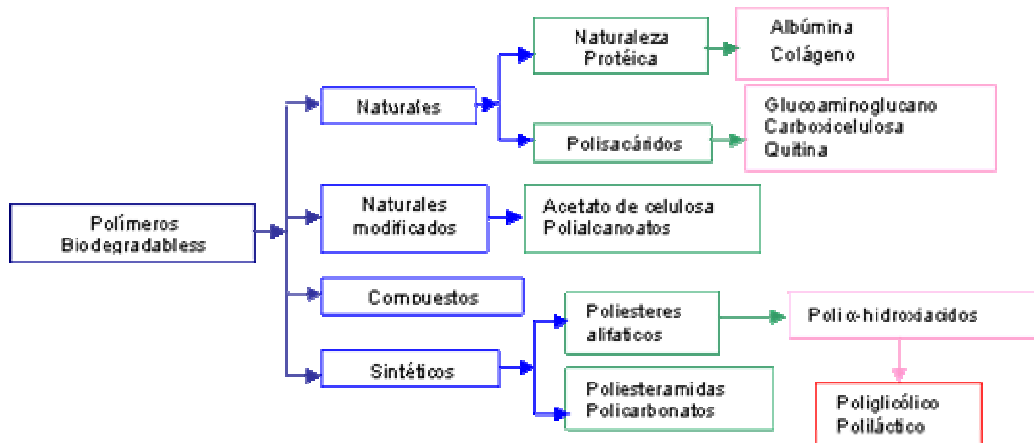


H4. Muestras poliméricas después del ataque químico

**ANEXO I.**  
**CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES**

Los polímeros biodegradables pueden clasificarse en cuatro categorías principales, <sup>(46)</sup> como se observa en la figura 1.

**Figura 1.** Clasificación de polímeros biodegradables



**1.2.1 Polímeros sintéticos.** En general, estos ofrecen mayores ventajas sobre los polímeros naturales y los materiales compuestos, ya que pueden ser diseñados según las propiedades requeridas, además, éstas pueden ser estimadas teóricamente. Los poliésteres se caracterizan por la presencia de enlaces éster (-CO-O-) en la cadena principal. Su interés como biomateriales radica en que los grupos éster son degradables hidrolíticamente. A continuación se describen los poliésteres que son de mayor importancia en la actualidad <sup>(16, 42)</sup>.

**1.2.1.1 Ácido políglicólico (PGA).** Las fibras obtenidas a partir de PGA se caracterizan por su alta fuerza y módulo de Young, pero son demasiado rígidas para ser usadas como suturas, excepto si se usan en forma de material trenzado. En 1971 el ácido políglicólico de alto peso molecular, fue introducido en el mercado como componente de hilos de sutura reabsorbibles, bajo la marca comercial registrada Dexon <sup>(35)</sup>.

**1.2.1.2 Poli (láctico-co-glicólico).** Estos copolímeros, ofrecen la capacidad de alterar la tasa de degradación y las propiedades mecánicas de los implantes, cambiando la relación PLA-PGA, lo que proporciona el desarrollo potencial de sitios específicos de fijación ósea y anclaje de tejidos blandos.

En la actualidad, existen en el mercado de las suturas quirúrgicas biodegradables una amplia gama de copolímeros de ácido glicólico y ácido láctico. El producto más representativo es el conocido como Poliglactin 910, registrado por Johnson&Johnson en 1974 bajo la marca comercial "Vicryl". <sup>(1, 7, 10, 36)</sup>

**1.2.1.3 Poli ( $\epsilon$ -caprolactona).** La polimerización por apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona da lugar a la poli ( $\epsilon$ -caprolactona) o PCL. Debido a que la PCL tiene un tiempo de degradación muy elevado, concretamente del orden de años, se han preparado copolímeros de PCL con ácido D,L láctico para aumentar la velocidad de bioabsorción. <sup>(28)</sup>

**1.2.1.4 Poli (dioxanona).** De la polimerización por apertura de anillo de la p-dioxanona se obtiene la sutura sintética conocida como PDS. La poli (dioxanona) ha demostrado no tener efectos tóxicos una vez se implanta conservando además durante mayores períodos de tiempo su resistencia mecánica. <sup>(14)</sup>

**1.2.1.5 Poli (gliconato).** Este es un copolímero de poliglicólico con trimetilcarbonato (TMC), y ha sido preparado tanto para suturas como para grapas y tornillos. Este material tiene una mejor flexibilidad que el PGA puro y es absorbido aproximadamente en 7 meses. <sup>(30)</sup>

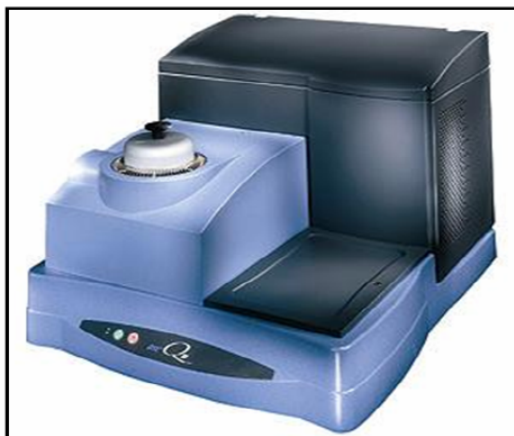
**ANEXO J**  
**FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DE DSC Q10 TA-Instruments.**

### **Funcionamiento del equipo DSC (Q10)**

El instrumento DSC Q10 (Figura J1) trabaja con un controlador y un software asociado para construir un sistema de análisis térmico. El intervalo de temperatura que se opera es de 25-550 grados centígrados sin equipo de refrigeración.

Mediante el software se realizan las siguientes funciones:

- Proporciona una interfase entre el operador y el instrumento de análisis.
- Permite realizar los experimentos y almacenar los datos experimentales.
- Ejecuta los programas de análisis de datos.
- Facilita el análisis de resultados.



**Figura J1.** Equipo para el ensayo de Calorimetría de Barrido diferencial (DSC)

Luego se prepara cada capsula como se indica en el procedimiento del manual del equipo, posteriormente se coloca la capsula dentro del equipo (Figura J2) para obtener los termogramas correspondientes a cada polímero.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica termoanalítica que mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra del material y una referencia inerte. La prueba se realiza en un intervalo de temperatura a una velocidad determinada de calentamiento.

Para este análisis las muestras de polímero se prepararon y se introdujeron en cada cápsula como se indica en el procedimiento del manual del equipo, posteriormente se colocó la capsula dentro del equipo (Figura J1) para obtener los termogramas correspondientes a cada polímero.



**Figura J2.** Celda del DSC Q10

Para el análisis de los termogramas se lleva a cabo el siguiente procedimiento en el software “Universal Análisis 2000” que trae el equipo de DSC:

Se construye una línea base desde el comienzo de la exoterma hasta el final de esta. El software permite calcular el valor de la integral a cualquier temperatura.

Los datos obtenidos en este análisis son los siguientes:

- Delta de H calor total de la reacción (área total bajo la curva)(J/g)
- Delta de  $H_T$  calor de reacción a un tiempo dado (fracción de área bajo la curva)
- $Q_T$  : flujo de calor a un tiempo dado (W/g)
- TT: temperatura a un tiempo dado. (°C)

Gran parte de las propiedades térmicas de los polímeros pueden estudiarse mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC).